

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/091068 A1

(51) 国際特許分類:  
7/004, 7/027, 7/20, B41N 1/14

G03F 7/00,

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒1076013 東京都港区赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号アーク森ビル 1 3 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006200

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 24 日 (24.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-086216 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004) JP  
特願2004-086217 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004) JP  
特願2004-089828 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2500123 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 星 聡 (HOSHI, Satoshi). 砂川 寛 (SUNAGAWA, Hiroshi). 因埜 紀文 (INNO, Toshifumi). 牧野 直憲 (MAKINO, Naonori). 熊田 学 (KUMADA, Gaku). 青島 徳生 (AOSHIMA, Norio).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: IMAGE-FORMING PROCESS, LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE, AND LITHOGRAPHY PROCESS

(54) 発明の名称: 画像形成方法、平版印刷版原版および平版印刷方法

(57) Abstract: An image-forming process characterized by subjecting a lithographic printing plate comprising a support and an image-recording layer formed on the support which contains (A) a polymerization initiator, (B) a polymerizable compound, and (C) a binder polymer and which is photosensitive within the wavelength region of 250 to 420 nm to exposure by use of a laser radiating light having a wavelength of 250 to 420 nm with the drawing time per pixel adjusted to 1 ms or below; a lithographic printing plate as described above which further contains (D) a compound having both a polymerizable group and a support -adsorptive group or (F) a filler in the image-recording layer; and a lithography process involving on-press development.

(57) 要約: 支持体上に、(A) 重合開始剤、(B) 重合性化合物、および (C) バインダーポリマーを含有し、波長 250 nm ~ 420 nm の範囲に感光性がある画像記録層を有する平版印刷版原版を、波長 250 nm ~ 420 nm の範囲の光を放射するレーザー光を用いて、1 画素描画時間が 1 ミリ秒以下で露光することを特徴とする画像形成方法、画像記録層に、さらに重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物 (D) または (F) フィラーを含有する平版印刷版原版、および機上現像を含む平版印刷方法が提供される。



WO 2005/091068 A1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006200

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-197668 A (Konica Corp.), 31 July, 1997 (31.07.97), Par. No. [0041] (Family: none)	9-11
Y	JP 7-159983 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 June, 1995 (23.06.95), Par. No. [0101] (Family: none)	9-11
A	JP 9-123387 A (Agfa-Gevaert N.V.), 13 May, 1997 (13.05.97), Full text & EP 770494 A2 & US 6030750 A	1-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006200

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1, 5 and 9 share a common feature of using a lithographic printing plate having an image-recording layer which contains (A) a polymerization initiator and (B) a polymerizable compound and which is photosensitive within the wavelength region of 250 to 420nm, particularly, the inventions of claims 5 and 9 share a common feature of using a lithographic printing plate having an image-recording layer which contains (A) a polymerization initiator and (B) a polymerizable compound and which is photosensitive within the wavelength region of 250 to 420nm and removable with printing ink and/or dampening water. As a result of search, however, (continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006200

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

lithographic printing plates are ascertained to be not novel (see Document 1: JP 2000-35673 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 02.February,2000 (02.02.00) [0072]-[0091], and Document 2: JP 2000-39711 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 08.February,2000 (08.02.00) [0053]-[0093]).

Thus, the lithographic printing plate remains in the bounds of prior art and is therefore not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

As to a lithographic printing plate having an image-recording layer which contains a polymerization initiator and a polymerizable compound and which is photosensitive within the wavelength region of 250 to 420nm, (I) subjecting the plate to exposure by use of a laser radiating light having a specific wavelength with the drawing time per pixel specified, (II) incorporating a compound having both a polymerizable group and a support-adsorptive group into the image-recording layer or other layer, and (III) incorporating a filler into the image-recording layer relate neither to the same matter nor to similar concepts. Thus, no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features can be found among the inventions of claims 1, 5 and 9.

Such being the case, the inventions of claims 1,5 and 9 do not relate to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept, so that they do not satisfy the requirement of unity of invention.

## 明 細 書

## 画像形成方法、平版印刷版原版および平版印刷方法

## 〔技術分野〕

## 〔0001〕

本発明は、印刷分野における画像形成方法、平版印刷版原版および平版印刷方法に関する。さらに詳しくは、波長250～420nmの範囲内の光を放射する光源を用いる画像形成方法、平版印刷版原版および平版印刷方法に関する。

## 〔背景技術〕

## 〔0002〕

近年、平版印刷分野では、リスフィルムを介することなく直接平版印刷版原版に、コンピュータ等のデジタルデータに基づいてレーザー露光して製版するコンピュータ・トゥ・プレート技術が開発され、それに用いる高感度レーザー記録方式の平版印刷版が開発されてきた。

## 〔0003〕

しかしながら、従来の高感度レーザー記録方式平版印刷版は、市場で最も一般的に用いられているAr（488、514.5nm）やFD-YAG（532nm）レーザーインナードラム型プレートセッターで露光するとカブリを生じやすいという問題があった。例えば感材としてネガ型の版を使用した場合、版の片側に全面ベタのような画像を露光すると、その反対側が非画像部の場合薄く現像不良ぎみのカブリが生じ、またその反対側（光源に対して反対側を180° とすると140～220° 程度）が網の場合、網点が太るような不具合が生じるという問題があり、改良が望まれていた。

## 〔0004〕

また、ArレーザーやFD-YAGレーザー対応の従来のレーザー製版用途の高感度印刷版は、赤灯下で段ボール包装から版を取り出したり、プレートセッターのカセットに装填したり、時には手動でプレートセッターに版を挿入することがあり、すべて暗い赤灯下で作業しなければならず作業性が著しく悪かった。それに比べ通常のジアゾ型印刷版は、黄灯下またはUVカット白色灯下で取り扱えるため作業性が良く、高感度レーザー記録平版印刷版のセーフライト適性の向上は、作業性の観点より市場の大きな要求であった。

## 〔0005〕

これに対して、特許文献1には、（A）アルミニウム支持体、および（B）レーザー感

光性記録層を有する平版印刷版原版を、紫外から可視光領域（360～450 nm）の半導体レーザー光を用いたインナードラム型のプレートセッターで露光することを特徴とする平版印刷版の製版方法が記載されている。また、この製版方法によれば、黄灯下での取り扱いが可能であり、インナードラム型プレートセッターによる露光においても、カブリが発生しないことが記載されている。

〔0006〕

一方、従来の平版印刷版原版の製版工程においては、露光の後、画像記録層の不要部分を現像液等によって溶解除去する工程が必要であるが、近年、このような付加的に行われる湿式処理を不要化または簡易化することが課題の一つに挙げられている。

これに応える簡易な製版方法の一つとして、例えば、印刷インキおよび／または湿し水に溶解または分散できる画像記録層を有する平版印刷版原版を用いて、印刷機に装着された露光済みの版に印刷インキおよび／または湿し水を供給して画像記録層の未露光部を除去し平版印刷版を得る機上現像と呼ばれる方法が提案されている。

機上現像の具体的方法としては、例えば、湿し水、インキ溶剤または湿し水とインキとの乳化物に溶解または分散することが可能な画像記録層を有する平版印刷版原版を用いる方法、印刷機のローラー類やブランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法、湿し水、インキ溶剤等の浸透によって画像記録層の凝集力または画像記録層と支持体との接着力を弱めた後、ローラー類やブランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法が挙げられる。

なお、本発明においては、特別な説明がない限り、「現像処理工程」とは、印刷機以外の装置（通常は自動現像機）を使用し、液体（通常はアルカリ性現像液）を接触させることにより、平版印刷版原版の画像記録層を除去し、親水性支持体表面を露出させる工程を指し、「機上現像」とは、印刷機を用いて、液体（通常は印刷インキおよび／または湿し水）を接触させることにより、平版印刷版原版の画像記録層を除去し、親水性支持体表面を露出させる方法および工程を指す。

〔0007〕

このように、近年、製版作業の合理化は、デジタル化と、製版作業の簡素化、乾式化および無処理化との両面から、従来にも増して強く望まれるようになってきている。

〔0008〕

これに対して、例えば、特許文献2には、ポリビニルピロリドン、重合体ポリカルボン

酸、オレフィン性不飽和モノマー、光開始剤等を含有した感光性組成物により露光後処理することなく直ちに印刷機に取り付けられ印刷することができる印刷版が得られることが記載されているが、ここで使用されている光開始剤では感度および露光後のかぶりの点で問題があった。

〔0009〕

また、特許文献3には、感光性親水性層およびその上に感光性疎水性層よりなる2層構造の感光層（画像記録層）を有する感光性平版印刷版（平版印刷版原版）が記載されている。この感光性平版印刷版は露光後処理することなく直ちに印刷機に取り付けられ印刷することができる。しかしながら、上層と下層の密着性が不十分のため耐刷性が未だ不十分であった。

〔0010〕

また、特許文献4には、親水性結合剤中に疎水性熱可塑性重合体粒子を分散させた像形成層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が記載されている。この特許文献4には、上記平版印刷版原版を赤外線レーザーにより露光して、疎水性熱可塑性重合体粒子を熱により合体させて画像を形成させた後、印刷機のシリンダー上に取り付け、湿し水および／またはインキにより機上現像することが可能である旨記載されている。

しかし、上記のような微粒子の単なる熱融着による合体で画像を形成させる方法は、良好な機上現像性を示すものの、画像強度が弱く、耐刷性が不十分であることが分かった。

〔0011〕

そのため、画像記録層内での反応を利用して耐刷性を改良することが提案されている。例えば特許文献5には、酸基またはその塩である官能基と光硬化性の官能基を有するポリマーと光開始剤を含有する感光性組成物を用いたネガ型の平版印刷版原版は、露光後、現像工程を経ることなく印刷可能であることが記載されている。また特許文献6には、表面処理されたアルミ支持体上に、（a）水溶性あるいは水に分散可能なポリマー、（b）少なくとも1個以上の光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、および（c） $\lambda_{\max}$  が330nm以上375nm以下である特定の光重合開始系を含有する感光性組成物を用い、露光後、現像処理工程を経ることなく印刷可能な平版印刷版原版が記載されている。

〔0012〕

一方、光重合性印刷版の分野においては、密着性の向上のために支持体と光重合層との間に、重合反応性基と支持体吸着性基とを有する化合物を含有する中間層を設けることが知られている。

〔0013〕

例えば、特許文献7には、支持体と光重合層との間にゾルゲル中間層が、また特許文献8にはフェノール性化合物やリン酸化合物を添加したゾルゲル中間層が開示されているが、いずれも現像時に非画像部にシリケートを結合させて親水性を向上させるために、現像液としてシリケートを含有するものが専ら用いられている。

また、特許文献9では有機リン酸系化合物が中間層として用いられており、酸性基であるホスホノ基が、アルカリ現像過程で速やかに解離し、支持体との相互作用を失い、非画像部から少なくとも部分的に除去されるか、または、解離によって、表面に高い親水性を付与するとされている。

しかしながら、これらの密着性中間層を用いて支持体—光重合層間の密着性と汚れにくさの向上との両立を図る技術は全て、露光後のアルカリ現像の作用を前提としたものであり、この技術の機上現像型の平版印刷版原版への適用では、密着性の向上は、耐汚れ性の劣化となった。

〔0014〕

また一方、このような現像液による現像処理が不要な無処理刷版に紫外から可視領域の光を利用する画像記録方式を用いた場合は、画像記録層が未定着であり、露光後も室内光に対して感光性を有するため、平版印刷版原版を包装から出した後、機上現像が完了するまでの間、完全に遮光状態にするか、セーフライトの環境下での取り扱いが必要であった。そうでない場合、例えば露光後、白灯下で取り扱うと画像記録層にかぶりを生じ、非画像部に残膜してしまうため、印刷汚れの原因となる。従って、従来はセーフライトを必要としない印刷機作業までセーフライトの環境下にする必要があり、色調整などの印刷作業に支障があった。そのため、白灯下で作業できる無処理刷版システムが要望されている。

〔特許文献1〕特開2000-35673号公報

〔特許文献2〕特開昭47-8657号公報

〔特許文献3〕特表平6-502931号公報

〔特許文献4〕特許2938397号公報

〔特許文献5〕国際公開第WO96/34316号パンフレット



〔特許文献 6〕 特開 2000-39711 号公報

〔特許文献 7〕 特開平 7-159983 号公報

〔特許文献 8〕 特開平 9-269593 号公報

〔特許文献 9〕 特開 2000-235254 号公報

〔発明の開示〕

〔発明が解決しようとする課題〕

〔0015〕

本発明の課題は、上記先行技術の欠点を改良するものである。すなわち、本発明の目的は、波長 250 nm～420 nm の範囲の光を放射する光源を用いて画像記録が可能であり、高感度と白灯安全性が両立し、良好な細線再現性を有する高画質が得られる画像形成方法および平版印刷方法を提供することにある。また、本発明のもう一つの課題は、波長 250 nm～420 nm の範囲の光を放射する光源を用いて画像記録が可能であり、画像記録後、現像処理工程を経ることなく、機上現像して印刷が可能であり、機上現像性、耐刷性および汚れにくさに優れた平版印刷版原版を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

〔0016〕

1. 支持体上に、(A) 重合開始剤、(B) 重合性化合物、および (C) バインダーポリマーを含有し、波長 250 nm～420 nm の範囲に感光性がある画像記録層を有する平版印刷版原版を、波長 250 nm～420 nm の範囲の光を放射するレーザー光を用いて、1 画素描画時間が 1 ミリ秒以下で露光することを特徴とする画像形成方法。

〔0017〕

2. 上記レーザー光波長が 405 nm、375 nm、365 nm、355 nm および 266 nm から選ばれるいずれかの波長であることを特徴とする前記 1 記載の画像形成方法。

〔0018〕

3. DMD または GLV 変調素子と波長 405 nm または 375 nm 半導体レーザーとからなる光学系を用いて露光することを特徴とする前記 1 記載の画像形成方法。

〔0019〕

4. レーザー光波長が 365 nm、355 nm および 266 nm から選ばれるいずれかの波長であり、インナードラム方式で露光することを特徴とする前記 1 記載の画像形成方

法。

[0020]

5. 支持体上に、(A) 重合開始剤および (B) 重合性化合物を含有し、波長 250 nm～420 nm の範囲に感光性があり、かつ、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層を有し、少なくとも画像記録層またはその他の層に、重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物 (D) を含む平版印刷版原版。

[0021]

6. 重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物 (D) が、(a 1) 重合性基を少なくとも 1 つ含有する繰り返し単位と (a 2) 支持体吸着性基を少なくとも 1 つ含有する繰り返し単位とを有する共重合体 (E) であることを特徴とする前記 5 記載の平版印刷版原版。

[0022]

7. 前記化合物 (D) または共重合体 (E) が、親水性付与基を有することを特徴とする前記 5～前記 6 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

[0023]

8. 重合開始剤がオニウムイオンを有する化合物であることを特徴とする前記 5～前記 7 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

[0024]

9. 支持体上に、(A) 重合開始剤、(B) 重合性化合物、および (F) フィラーを含有し、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層を有する波長 250～420 nm の範囲の光を放射する光源で画像記録可能な平版印刷版原版。

[0025]

10. 前記フィラーが表面に親油性基を有することを特徴とする前記 9 記載の平版印刷版原版。

[0026]

11. 前記フィラーが表面に重合性官能基を有することを特徴とする前記 9 または前記 10 に記載の平版印刷版原版。

[0027]

12. 前記 1～前記 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法によって得られた露光済み平版印刷版原版に、現像液による現像を施すか、または該平版印刷版原版に印刷インキお

よび／または湿し水を供給して行う機上現像を施したのち、印刷することを含む平版印刷方法。

[0028]

13. 前記5～前記12のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を、波長250nm～420nmの範囲の光を放射する光源を用いて、画像様に露光した後、印刷インキと湿し水とを供給して印刷することを特徴とする平版印刷方法。

[0029]

14. 上記光源がレーザーであることを特徴とする前記13に記載の平版印刷方法。

[0030]

本発明の画像形成法に関わる作用機構は明確ではないが、次のように推定される。すなわち、従来画像記録に用いられる光源は、Ar (488、514.5nm) やFD-YAG (532nm) レーザー、メタルハライドランプなどで、300～500nmの範囲の光で画像様露光するため、平版印刷版原版はその範囲に感光性を有しており、可視領域に主な発光帯を有する室内光との重なりが大きく、また、光照射強度が低照度から中照度と、室内光と同程度の光強度で露光するため、同様に反応してしまい、室内光に対する不要な画像形成が問題となっていた。

[0031]

これに対し、感光波長の吸収極大を短波長側へシフトさせることにより、室内光に用いられる白色蛍光灯の発光スペクトルとの重なりが小さくなり、記録材料の画像形成感度が十分高い場合でも、白色蛍光灯の照射によって画像形成しないことが可能となる（図1および図2）。すなわち、波長領域を250nm～420nmにすることにより、室内光との重なりを最小限に抑えることができ、室内光の照射による不要な画像形成を抑制することが可能となる。

[0032]

また、ラジカル重合型版材を露光記録する場合、膜形成に必要な光パワーは膜内に流入する酸素量の速度によって大きく変わる。これを現象論的に表現すると、以下のようになる。

一般に、発生するラジカル量Nは照射する露光エネルギーJに比例する。

$$J = c_1 \cdot N \quad (c_1 \text{ は比例定数})$$

照射光により発生したラジカルは膜内に流入する酸素によって捕捉される。この捕

掘量 $N_0$ は、単位時間当たりの流入酸素量 $q$ と露光開始からの経過時間 $t$ に比例する。

$$N_0 = c_2 \cdot q \cdot t \quad (c_2 \text{ は比例定数})$$

これから、ラジカルが発生しても重合に関与しない露光エネルギー $J_0$ は次のように表される。

$$J_0 = c_1 \cdot c_2 \cdot q \cdot t$$

従って、画像形成に必要な露光エネルギー $J$ は、 $J_0$ よりも高い照射エネルギーが必要となる。

[0033]

一方、短時間露光した場合に生じたラジカル量が、流入する酸素量よりも大量にあれば重合が短時間で完了しやすくなるため、流入する酸素量に無関係に照射エネルギー $J_{th}$ は決まることとなる。

この関係を、横軸を照射にかける時間 $t$  (sec)、縦軸を照射エネルギー $J$ として模式的に表すと図3ような関係となる。従って、従来のような分オーダーでの面露光の場合には、高い照射エネルギーが必要である。これに対し、 $J_{th}$ の時間領域で照射できれば低い照射エネルギーで画像形成することが可能となる。

本発明では、ラジカル重合型版材料に対して、照射時間領域が1ミリ秒 (msec) 以下で、かつ、ラジカル発生量が十分大きく、重合速度が大きくなる露光条件（例えば、高出力UVレーザーによる高照度露光）または材料とを組み合わせた場合に、上記 $J_{th}$ となる領域があることを見出した。

従って、版に画像形成する上で1画素の照射時間を1ミリ秒以下にすることで、所望の画像形成にかける照射エネルギーを低減することが可能となり、しかも数分以上低照度で照明される明室（白灯下）でのかぶりも高い照射エネルギーがないと生じないため、白灯安全性も確保できるのではないかと推定される。

[発明の効果]

[0034]

本発明によれば、波長250nm～420nmの範囲の光を放射する光源を用いて画像記録が可能であり、高感度と白灯安全性が両立し、良好な細線再現性を有する高画質が得られる画像形成方法および平版印刷方法を提供できる。また、本発明によれば、波長250nm～420nmの範囲の光を放射する光源を用いて画像記録が可能であり、画像記録後、現像処理工程を経ることなく、機上現像して印刷が可能であり、機上現像性、耐刷

性および汚れにくさに優れた平版印刷版原版を提供できる。

〔図面の簡単な説明〕

〔0035〕

〔図1〕 白色蛍光灯を2時間照射した場合にカブリを生ずる記録材料の記録感度を示す図である。

〔図2〕 白色蛍光灯の発光分布を示す図である。

〔図3〕 照射時間に対する画像形成に必要な照射エネルギーを示す図である。

〔図4〕 本発明に用いられる円筒内面走査型光ビーム走査装置を示す概念図である。

〔図5〕 (a) および (b) は、それぞれ本発明に用いられるアウトードラム方式の画像記録装置の構成を表す一実施形態の平面図および側面図である。

〔図6〕 DMD空間光変調素子を用いた露光ヘッドの構成を示す光軸に沿った副走査方向の断面図である。

〔符号の説明〕

〔0036〕

1 UVレーザー

2 電気光学変調素子

3 ハーフミラー

4 ミラー

5 光検出器

D ドラム

L<sub>0</sub> ビーム

L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> レンズ

10 画像記録装置

12 露光ヘッド

14 ドラム

16 ブロードエリアアレイ レーザーダイオード

18 シリンドリカルレンズ

20 コリメートレンズ

22, 26  $\lambda/2$ 板

24 強誘電性液晶シャッターアレイ

28 検光子  
30, 32 レンズ  
40 コントローラー  
50 DMD (空間光変調素子)  
56 露光面  
66 ファイバアレイ光学系  
67 レンズ系  
72 レンズ系  
74 レンズ系  
76 マイクロレンズアレイ  
78 アパーチャー  
80 レンズ系  
82 レンズ系

[発明を実施するための最良の形態]

[0037]

以下に、本発明の画像形成方法に関わる露光方法、平版印刷方法およびそれらに用いる平版印刷版原版について順次詳細に説明する。

[0038]

[露光方法]

本発明による平版印刷版原版の走査露光方法は、公知の方法を制限なく用いることができる。本発明で用いる光源の波長は250nm～400nmであり、具体的には、ガスレーザーとして、Arイオンレーザー(364nm、351nm、10mW～1W)、Krイオンレーザー(356nm、351nm、10mW～1W)、He-Cdレーザー(325nm、1mW～100mW)、固体レーザーとして、YAG、YVO<sub>4</sub>などの1064nm発振モードロック固体レーザーの4倍波(266nm、20～100mW)、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ(380nm～400nm、5mW～100mW)、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ(300nm～350nm、5mW～100mW)、AlGaInN(350nm～470nm、5mW～100mW)、その他、パルスレーザーとしてN<sub>2</sub>レーザー(337nm、パルス0.1～10mJ)、XeF(351nm、パルス10～25

0 mJ)、YAG、YVO<sub>4</sub>などの1064 nm発振モードロック固体レーザーの3倍波(355 nm、1~4 W)、などを挙げることができる。

[0039]

特に、この中で好適なレーザーは、重合速度を高速化できる高照度短時間露光が可能な観点および、コスト面で、AlGaInN半導体レーザー(市販InGaIn系半導体レーザー375 nmまたは405 nm、5~100 mW)、生産性の面で高出力な355 nmレーザー、波長適性の面で、最も白色蛍光灯の発光スペクトル重なりが小さく、高感度化可能な266 nmレーザーである。

[0040]

また走査露光方式の平版印刷版露光装置としては、露光機構としてインナードラム(内面ドラム)方式、アウトードラム(外面ドラム方式)、フラットベッド方式があり、品質、コスト面からはインナードラム方式が好適であり、生産性の面からは外面ドラム方式が好適である。

[0041]

図4に、本発明の一実施態様である円筒内面走査型光ビーム走査装置を示す概念図を示す。この図において1は光ビーム出力手段としてのUVレーザーである。

[0042]

UVレーザービームL<sub>0</sub>は、電気光学変調素子2により、画像信号に応じて強度変調され、さらにビームエキスパンダを構成するレンズL1およびL2においてビーム径の拡大・変更が行われる。このビームL<sub>0</sub>は、ハーフミラー3、ミラー4によりドラム(円筒)Dの中心軸に沿ってドラムD内に導かれる。ドラムDの中心軸上には、走査光学系を形成する集光レンズL3およびスピナーSPが設けられている。

[0043]

このスピナーSPは中心軸(回転軸)に対して約45°の反射面を持ち、モータにより高速回転される。なおこのモータにはロータリーエンコーダENが取り付けられ、スピナーSPの回転角( $\theta = \omega t$ )が検出される。すなわち所定回転角ごとに出力されるパルス信号pと、1回転の基準位置を示す基準位置信号p<sub>0</sub>とが出力される。このスピナーSPに導かれるビームは、回転軸上にあるビームエキスパンダEXおよび集光レンズL3を通過して、ドラムDの内周面あるいは記録シートSに合焦する。

[0044]

なお変調されたレーザービームの光パワーは、ハーフミラー3で分岐されたレーザー光を光検出器5にて測定することにより、校正することができる。

[0045]

画像記録装置では、スピナーにより集光ビームを高速に走査させながら、図示していない移動手段により、集光レンズL3およびスピナーSPをドラムDの中心軸に沿って、副走査方向に一定速度で移動させることによって、ドラムDの内周面上に装着された記録媒体が、UVレーザー1から射出される露光光により2次的に走査露光されて画像データに応じた画像が記録される。

[0046]

図5は、本発明の画像記録装置の一実施形態であるアウトードラム方式の構成概念図である。ここで、同図(a)および(b)は、それぞれ本実施形態の画像記録装置10の平面図および側面図を示す。画像記録装置10は、照明光源から射出された光を、空間光変調素子アレイにより画像データに応じて変調し、この変調された露光光を用いて、画像データに応じた画像を記録媒体上に記録するものであり、露光ヘッド12と、ドラム14とを備えている。

[0047]

露光ヘッド12は、画像データに応じて変調された露光光を発生するものであり、照明光源であるブロードエリアアレイレーザーダイオード(以下、BALDという)16と、シリンドリカルレンズ18と、コリメートレンズ20と、 $\lambda/2$ 板22と、空間光変調素子アレイである強誘電性液晶シャッターアレイ24と、 $\lambda/2$ 板26と、検光子28と、変倍結像光学系の2枚のレンズ30, 32とを備えている。

[0048]

また、照明光源としては、特開2003-158332で示されているような個別の半導体レーザーチップを一行に並べたLDアレイでもよい。レーザーアレイ16から射出されたレーザー光は、シリンドリカルレンズ18により、図5(b)中上下方向に収束され、続くコリメートレンズ20により、図5(a)中上下方向に平行光とされ、かつ図5(b)中上下方向に収束されて $\lambda/2$ 板22に入射される。

[0049]

続いて、レーザー光は、 $\lambda/2$ 板22により、その進行方向に対して垂直な方向に光の偏光状態が45°回転され、続く強誘電性液晶シャッターアレイ24により画像データに



応じて変調される。この時、強誘電性液晶シャッターアレイ 24 を透過したレーザー光は、強誘電性液晶シャッターアレイ 24 により光の偏光状態が  $90^\circ$  回転され、さらに、 $\lambda/2$  板 26 により光の偏光状態が  $45^\circ$  回転されて検光子 28 に入射される。

[0050]

検光子 28 は、光の偏光状態が所定の角度に回転されたレーザー光のみを通過させ、これ以外のレーザー光を遮断する。検光子 28 を通過したレーザー光は、変倍結像光学系の 2 枚のレンズ 30, 32 により、ドラム 14 上に装着された記録媒体上に所定の倍率で結像される。

[0051]

露光ヘッド 12 は、記録媒体上への画像の記録時には、画像データに応じて変調された露光光を射出しながら、副走査方向（ドラム 14 の軸方向）へ所定の一定速度で移動される。

[0052]

ドラム 14 は、記録媒体の支持台である。記録媒体上への画像の記録時には、記録媒体がドラム 14 の外周面上に装着され、ドラム 14 が所定の方向（主走査方向の反対方向）へ所定の一定速度で回転される。

[0053]

画像記録装置 10 では、図示していないドラム 14 の回転手段により、ドラム 14 を主走査方向の反対方向へ所定の一定速度で回転させながら、同じく図示していない露光ヘッド 12 の移動手段により、露光ヘッド 12 を副走査方向に所定の一定速度で移動させることによって、ドラム 14 の外周面上に装着された記録媒体が、露光ヘッド 12 から射出される露光光により 2 次元的に走査露光されて画像データに応じた画像が記録される。

[0054]

なお、SLM は強誘電性液晶シャッターアレイ 24 に限定されず、例えば GLV（グレーティングライトバルブ）、DMD（デジタルマイクロミラーデバイス）等のように、従来公知の透過型および反射型の SLM がいずれも利用可能である。また、ドラム 14 を用いることも限定されず、記録媒体の支持台として平板を用いてもよい。

[0055]

また、図 5 に示す実施形態では、空間光変調素子アレイとして、線変調を行う強誘電性液晶シャッターアレイ 24 を用い、露光ヘッド 12 とドラム 14 とを相対的に移動させて

、記録材料を2次元的に走査露光している。しかし、本発明はこれに限定されず、空間光変調素子アレイとして、例えば面変調が可能なものを用い、露光光を所定の倍率で拡大縮小して、記録材料を走査することなく一括面露光することも可能である。

[0056]

アウトードラム方式としては、空間変調素子、例えばDMD変調素子やGLV変調素子などと375nmまたは405nm半導体レーザーの組み合わせからなる光学系により、マルチチャンネルで露光する方式が、高生産性および低コスト化に有利であり好ましい。

また、365nm、355nmおよび266nmから選ばれるいずれかの波長のレーザー光を用いるインナードラム方式は、高速露光および低コスト化に有利であり好ましい。

なお、DMD変調素子と用いる光学系については、特開2004-012899号公報に、またGLV変調素子を用いる光学系については、特開2000-168136号公報、特開2001-162866号公報等に記載されている。

[0057]

画素滞留時間は、酸素との競争反応を最小限に抑えるため、短いほど好ましいが、1ミリ秒以下が好ましく、より好ましくは500 $\mu$ 秒以下、最も好ましくは、100 $\mu$ 秒以下である。1ミリ秒より大きいと、酸素による重合阻害が大きくなり、画像形成が劣化する。

[0058]

[平版印刷方法]

本発明の平版印刷方法においては、上述したように、本発明の平版印刷版原版を画像様に露光した後、現像処理を施すか、または、なんらの現像処理工程を経ることなく油性インキと水性成分とを供給して印刷する。

[0059]

<現像処理>

現像液による現像処理を施す場合に使用される現像液としては、従来知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、

モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

#### [0060]

これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせて用いられる。上記のアルカリ水溶液の内、本発明による効果が一段と発揮される現像液はアルカリ金属ケイ酸塩を含有する pH 12 以上の水溶液である。アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  とアルカリ金属酸化物  $\text{M}_2\text{O}$  の比率（一般に  $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$  のモル比で表す）と濃度によって現像性の調節が可能であり、例えば、特開昭 54-62004 号公報に開示されているような、 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  のモル比が 1.0～1.5（すなわち  $[\text{SiO}_2] / [\text{Na}_2\text{O}]$  が 1.0～1.5 であって、 $\text{SiO}_2$  の含有量が 1～4 質量%のケイ酸ナトリウムの水溶液や、特公昭 57-7427 号公報に記載されているような、 $[\text{SiO}_2] / [\text{M}]$  が 0.5～0.75（すなわち  $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$  が 1.0～1.5）であって、 $\text{SiO}_2$  の濃度が 1～4 質量%であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも 20 質量%のカリウムを含有していることとからなるアルカリ金属ケイ酸塩が好適に用いられる。現像液の pH としは 9～13.5 の範囲が好ましく、さらに好ましくは 10～13 の範囲である。現像液温度は 15～40℃ が好ましく、更に好ましくは 20～35℃ である。現像時間は 5～60 秒が好ましく、更に好ましくは 7～40 秒である。

#### [0061]

更に、自動現像機を用いて、該平版印刷版原版を現像する場合に、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理することができることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。例えば、特開昭 54-62004 号公報に開示されているような現像液の  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  のモル比が 1.0～1.5（すなわち  $[\text{SiO}_2] / [\text{Na}_2\text{O}]$  が 1.0～1.5）であって、 $\text{SiO}_2$  の含有量が 1～4 質量%のケイ酸ナトリウムの水溶液を使用し、しかも平版印刷版原版の処理量に応じて連続的または断続的に  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  のモル比が 0.5～1.5（すなわち  $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$  が 0.5～1.5）であって、 $\text{SiO}_2$  の濃度が 1～4 質量%であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも 20 質量%のカリウムを含有していることとからなるアルカリ金属ケイ酸塩が好適に用いられる。現像液の pH としは 9～13.5 の範囲が好ましく、さらに好ましくは 10～13 の範囲である。現像液温度は 15～40℃ が好ましく、更に好ましくは 20～35℃ である。現像時間は 5～60 秒が好ましく、更に好ましくは 7～40 秒である。

$O_2]$  /  $[Na_2O]$  が 0.5 ~ 1.5) のケイ酸ナトリウム水溶液 (補充液) を現像液に加える方法、更には、特公昭 57-7427 号公報に開示されている、 $[SiO_2]$  /  $[M]$  が 0.5 ~ 0.75 (すなわち、 $[SiO_2]$  /  $[M_2O]$  が 1.0 ~ 1.5) であって、 $SiO_2$  の濃度が 1 ~ 4 質量% であるアルカリ金属ケイ酸塩の現像液を用い、補充液として用いるアルカリ金属ケイ酸塩の  $[SiO_2]$  /  $[M]$  が 0.25 ~ 0.75 (すなわち  $[SiO_2]$  /  $[M_2O]$  が 0.5 ~ 1.5) であり、かつ該現像液および該補充液のいずれもがその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも 20 質量% のカリウムを含有していることとからなる現像方法が好適に用いられる。

#### [0062]

このようにして現像処理された平版印刷版原版は特開昭 54-8002 号、同 55-115045 号、同 59-58431 号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷版原版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来知られている PS 版用プレートクリーナーが使用され、例えば、CL-1、CL-2、CP、CN-4、CN、CG-1、PC-1、SR、IC (富士写真フイルム (株) 製) 等が挙げられる。

#### [0063]

本発明の製版方法に用いる平版印刷版原版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度、耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は 150℃ 以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、未露光部までかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は 200 ~ 500℃ の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

#### [0064]

<機上現像処理>

現像処理工程を経ることなく印刷する方法として具体的には、平版印刷版原版を露光した後、現像処理工程を経ることなく印刷機に装着して印刷する方法、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上において露光し、そのまま印刷する方法等が挙げられる。

〔0065〕

画像様に露光した平版印刷版原版の画像記録層は、露光部は重合硬化により不溶性となる。この露光済み平版印刷版原版に、湿式現像処理工程等の現像処理を施すことなく、油性インキと水性成分とを供給して印刷すると、未露光部においては、油性インキおよび／または水性成分によって、未硬化の画像記録層が溶解または分散して除去され、その部分に親水性の支持体表面が露出する。一方、露光部においては、重合硬化した画像記録層が残存して、親油性表面を有する油性インキ受容部（画像部）を形成する。

その結果、水性成分は露出した親水性の表面に付着し、油性インキは露光領域の画像記録層に着肉し、印刷が開始される。ここで、最初に版面に供給されるのは、水性成分でもよく、油性インキでもよいが、水性成分が未露光部の画像記録層により汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給するのが好ましい。水性成分および油性インキとしては、通常の平版印刷用の湿し水と印刷インキが用いられる。

このようにして、平版印刷版原版はオフセット印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。

〔0066〕

〔平版印刷版原版〕

以下、本発明に用いる平版印刷版原版を構成する要素について説明する。

〔0067〕

< (A) 重合開始剤 >

本発明に用いられる重合開始剤は、光エネルギーによりラジカルを発生し、重合性不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物であり、特に、重合開始剤単独または重合開始剤と後述の増感剤との組み合わせで、250nm～420nmの光を吸収してラジカルを発生する化合物である。このような光ラジカル発生剤としては、公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などを、適宜、選択して用いることができる。

なお、白灯の発光スペクトル強度は400nm超の可視領域で強く、その領域に十分な感光性を有する重合開始剤では、白灯下でかぶりを生じやすくなるため、開始剤および増

感剤の吸収極大は400nm以下にすることが好ましい。

[0068]

上記のラジカルを発生する化合物としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、が挙げられる。

[0069]

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924（1969）、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開53-133428号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の公報、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1 (No 3), (1970)」に記載の化合物が挙げられる。中でも、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物およびs-トリアジン化合物が好適である。

[0070]

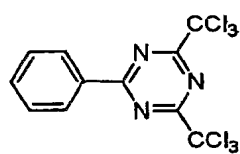
より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基が、s-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体およびオキサジアゾール環に結合したオキサジアゾール誘導体が挙げられる。具体的には、例えば、2,4,6-トリス（モノクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（ジクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-メチルー4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-n-プロピルー4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（ $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリクロロエチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（3,4-エポキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-[1-（p-メトキシフェニル）-2,4-ブタジエニル]-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-スチリルー4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-i-プロピルオキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-トリ

ル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (4-メトキシナフチル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2-フェニルチオ-4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2, 4, 6-トリス (ジブロモメチル) - s-トリアジン、2, 4, 6-トリス (トリブロモメチル) - s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス (トリブロモメチル) - s-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス (トリブロモメチル) - s-トリアジンや下記化合物等が挙げられる。

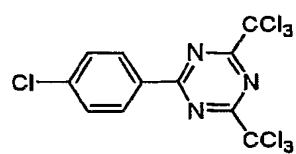
[0071]

[化1]

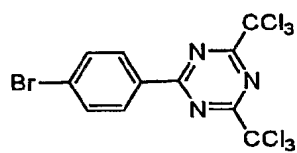
(I)-1



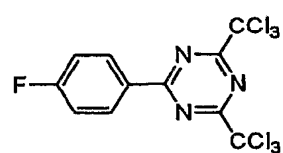
(I)-2



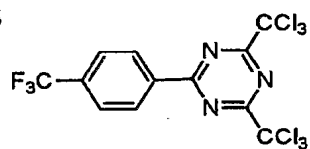
(I)-3



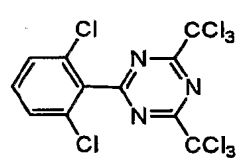
(I)-4



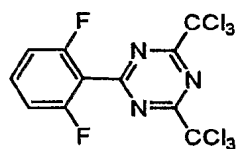
(I)-5



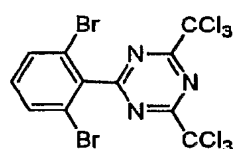
(I)-6



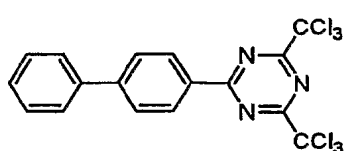
(I)-7



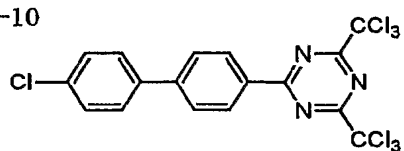
(I)-8



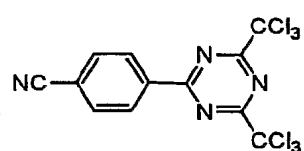
(I)-9



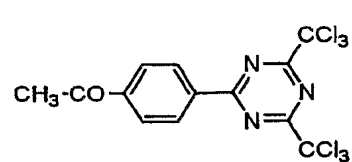
(I)-10



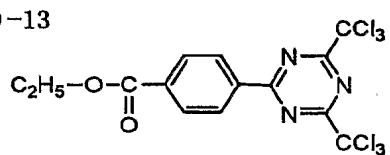
(I)-11



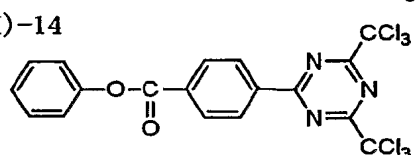
(I)-12



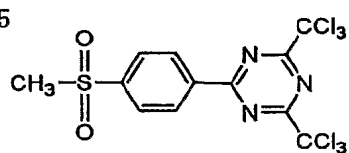
(I)-13



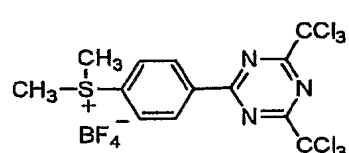
(I)-14



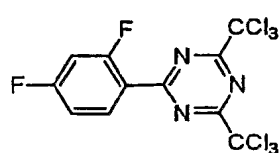
(I)-15



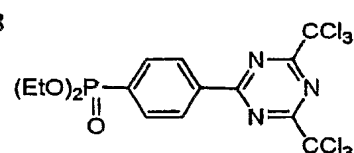
(I)-16



(I)-17



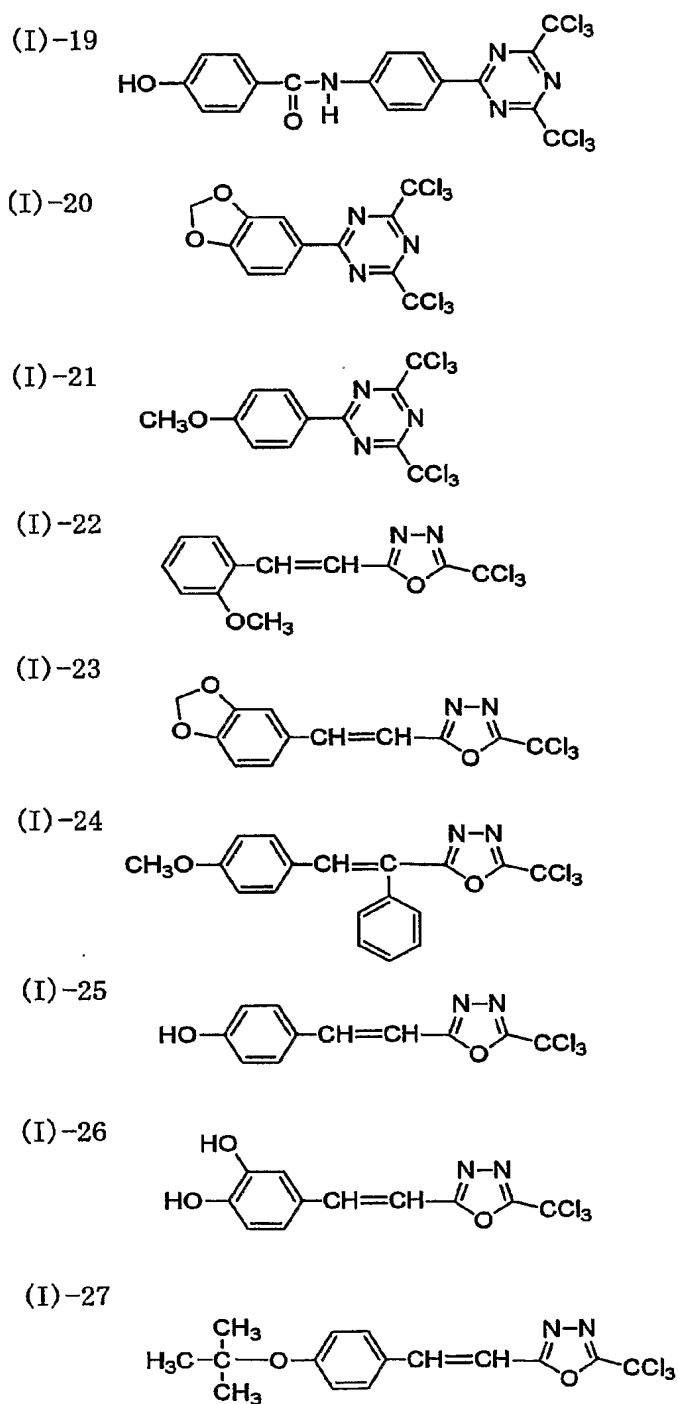
(I)-18



[0072]



〔化2〕



〔0073〕

上記カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾ

フェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル- (p-イソプロピルフェニル) ケトン、1-ヒドロキシ-1- (p-トデシルフェニル) ケトン、2-メチル- (4'- (メチルチオ) フェニル) -2-モルホリノ-1-プロパノン、1, 1, 1-トリクロロメチル- (p-ブチルフェニル) ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることができる。

#### [0074]

上記アゾ系化合物としては例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

#### [0075]

上記有機過酸化物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (tert-ブチルパーオキシ) ブタン、tert-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-オキサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパー

オキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシオクタノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3, 3', 4, 4'-テトラ- (tert-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (tert-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (p-イソプロピルキミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (tert-ブチルパーオキシニ水素二フタレート)、カルボニルジ (tert-ヘキシルパーオキシニ水素二フタレート) 等が挙げられる。

#### [0076]

上記メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。

#### [0077]

上記ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3, 479, 185号、同第4, 311, 783号、同第4, 622, 286号の明細書等に記載の種々の化合物、具体的には、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ブロモフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (

o, p-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル) ビイジダゾール、2, 2'-ビス(o, o'-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-ニトロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-メチルフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(o-トリフルオロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

[0078]

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837号、特開2002-107916号の公報、特許第2764769号明細書、特開2002-116539号公報、および、Kunz, Martin "Rad Tech' 98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体あるいは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が挙げられる。

[0079]

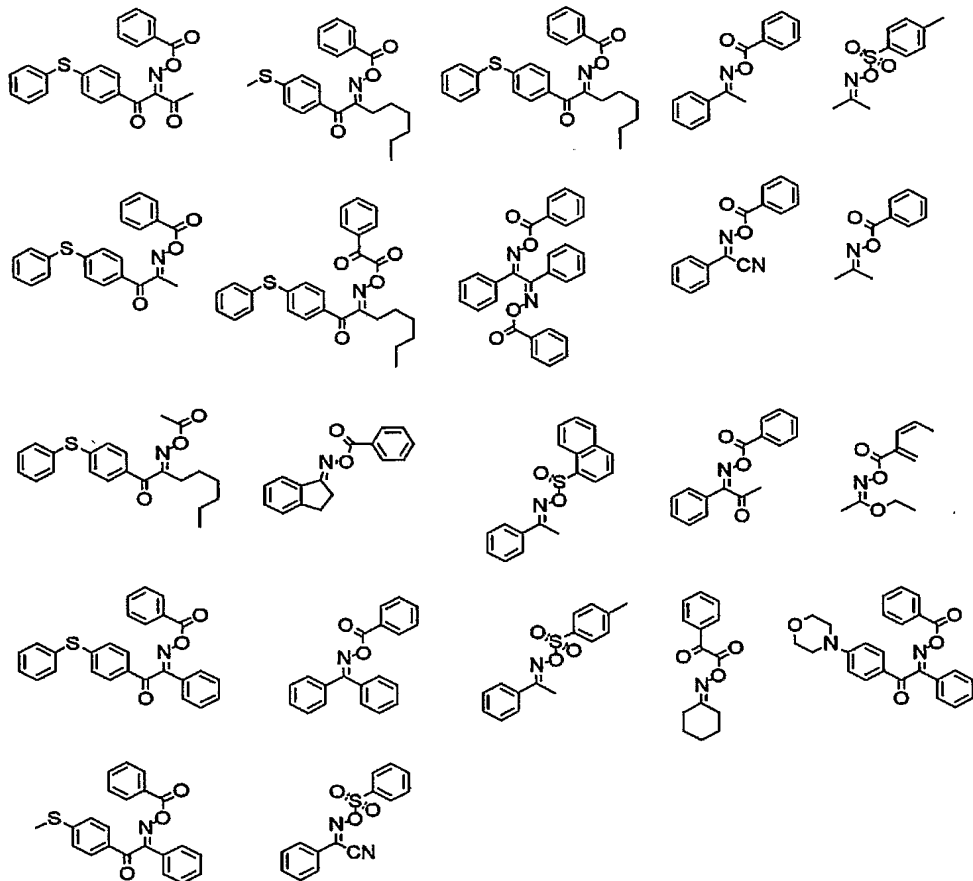
上記ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2003-328465号公報等記載される化合物が挙げられる。

[0080]

上記オキシムエステル化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979) 1653-1660)、J.C.S. Perkin II (1979) 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、具体的には、下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

[0081]

[化3]



[0082]

上記オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同第4, 069, 056号の明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号の明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370, 693号、同第390, 214号、同第233, 567号、同第297, 443号、同第297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同

第161, 811号、同第410, 201号、同第339, 049号、同第4, 760, 013号、同第4, 734, 444号、同第2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同第3, 604, 580号、同第3, 604, 581号の明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

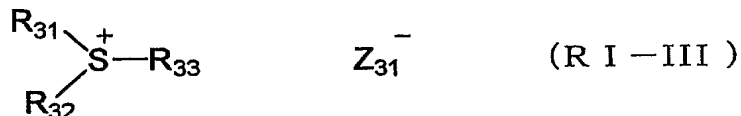
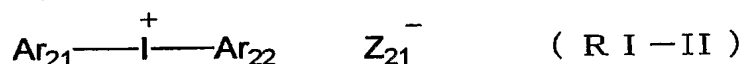
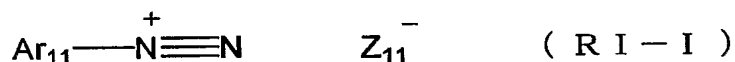
[0083]

本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式 (RI-I) ~ (RI-II) で表されるオニウム塩である。

[0084]

[化4]



[0085]

式 (RI-I) 中、 $\text{Ar}_{11}$  は置換基を1~6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルケニル基、炭素数1~12のアルキニル基、炭素数1~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1~1

2のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリアルアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、炭素数1～12のチオアリアル基が挙げられる。 $Z_{11}^-$ は1価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

#### [0086]

式(R I-II)中、 $A_{r_{21}}$  および  $A_{r_{22}}$  は、各々独立に置換基を1～6個有していてもよい炭素数20以下のアリアル基を表し、好ましい置換基としては炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルキニル基、炭素数1～12のアリアル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリアルアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、炭素数1～12のチオアリアル基が挙げられる。 $Z_{21}^-$ は1価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

#### [0087]

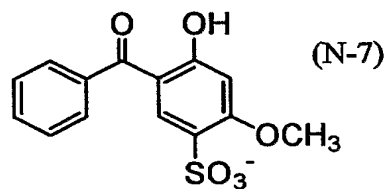
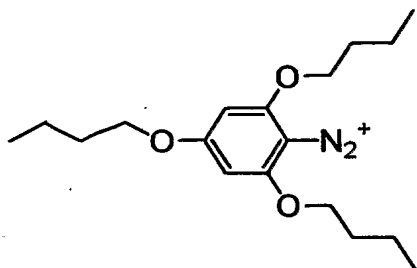
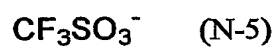
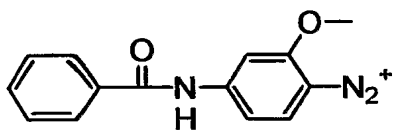
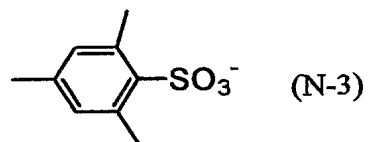
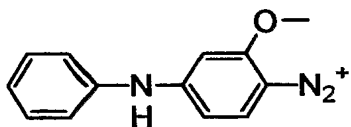
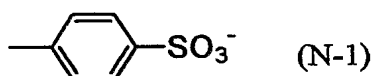
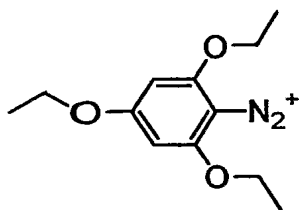
式(R I-III)中、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$  および  $R_{33}$  は、各々独立に置換基を1～6個有していてもよい炭素数20以下のアリアル基、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリアル基である。置換基としては、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルキニル基、炭素数1～12のアリアル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリアルアミド基、

カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、炭素数1～12のチオアリール基が挙げられる。 $Z_{31}^-$ は1価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。より好ましいものとして特開2001-343742号公報記載のカルボン酸イオン、特に好ましいものとして特開2002-148790号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

[0088]

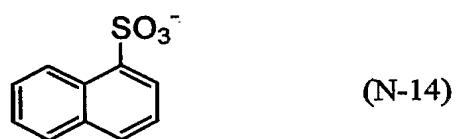
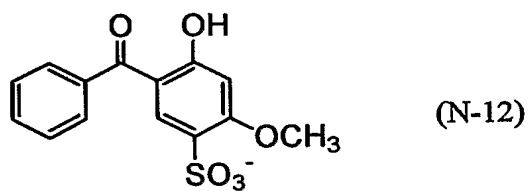
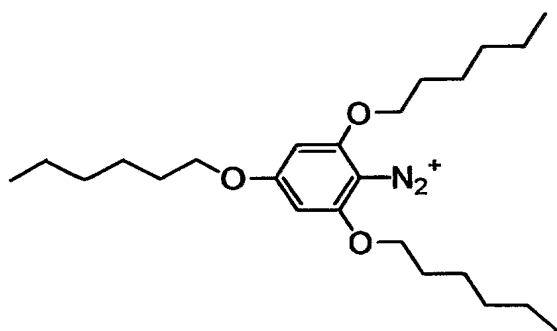
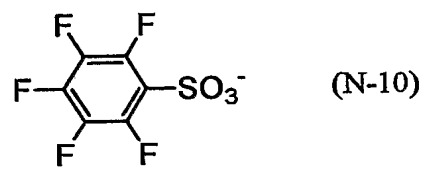
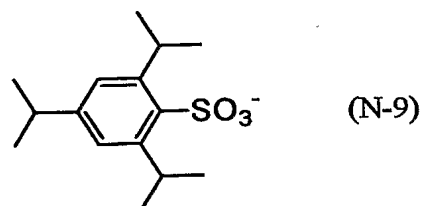
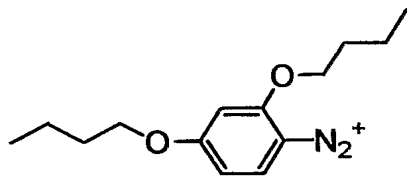
[化5]





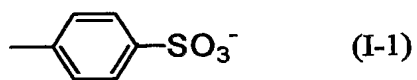
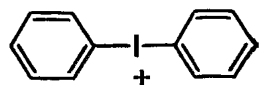
[0089]

[化 6]



[0090]

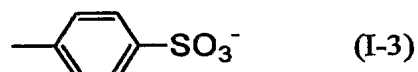
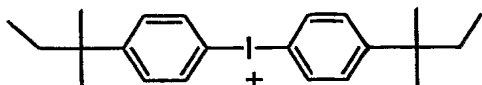
[化7]



(I-1)



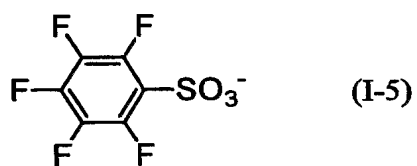
(I-2)



(I-3)



(I-4)



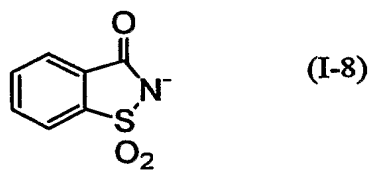
(I-5)



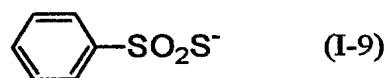
(I-6)



(I-7)



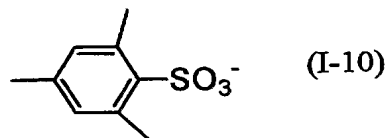
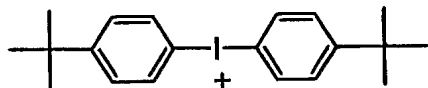
(I-8)



(I-9)

[0091]

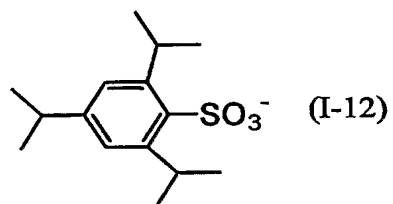
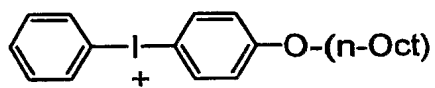
[化8]



(I-10)



(I-11)



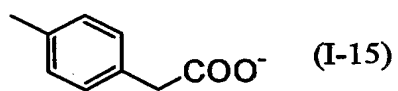
(I-12)



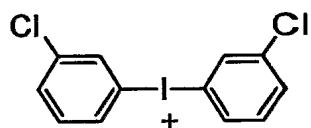
(I-13)



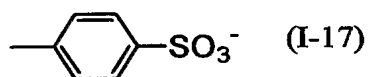
(I-14)



(I-15)



(I-16)



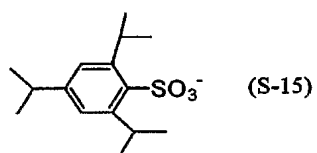
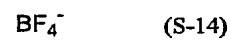
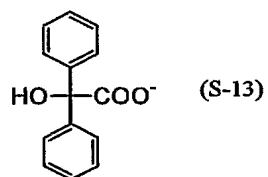
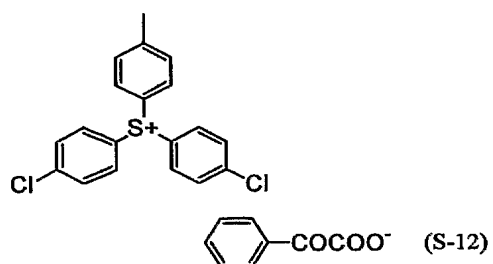
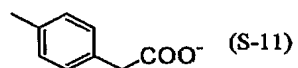
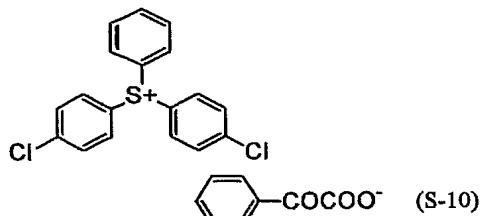
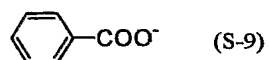
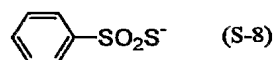
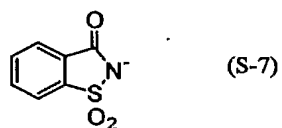
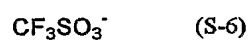
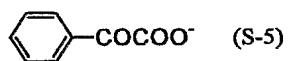
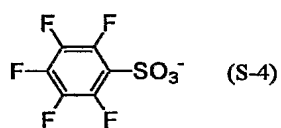
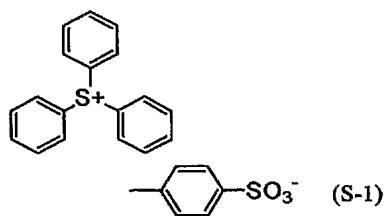
(I-17)



(I-18)

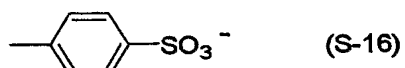
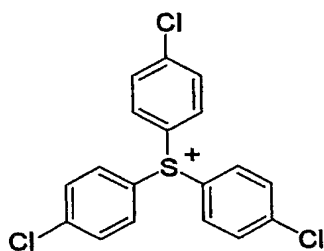
[0092]

[化 9]

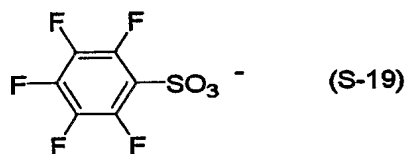


[0 0 9 3]

[化10]



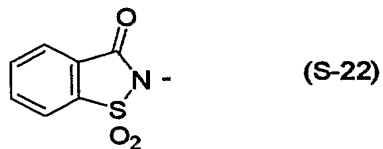
(S-16)



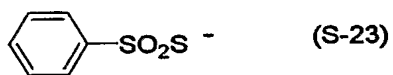
(S-19)



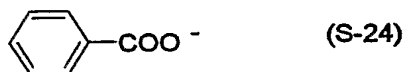
(S-20)



(S-22)



(S-23)



(S-24)

[0094]

重合開始剤としては、上記に限定されないが、特に反応性、安定性の面から、トリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシムエステル化合物、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、およびスルホニウム塩が、短時間露光で大量にラジカルが発生する点でより好ましい。

[0095]

さらに、これらのトリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシムエステル化合物、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、およびスルホニウム塩系の重合開始剤は、増感剤（以下では、増感色素とも呼ぶ。）と組み合わせて用いることが好ましい。増感剤と組み合わせて用いることにより、光重合速度を増大させることができる。

## 〔0096〕

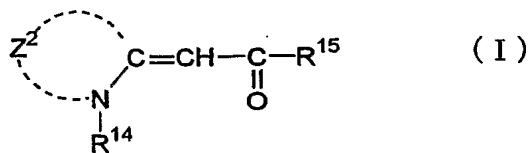
このような増感剤の具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9, 10-アントラキノン、2-エチル-9, 10-アントラキノン、2-tert-ブチル-9, 10-アントラキノン、2, 6-ジクロロ-9, 10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-（ジメチルアミノ）フェニルスチリルケトン、p-（ジメチルアミノ）フェニルp-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（またはミヒラーケトン）、p-（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、ベンズアントロンなどを挙げるができる。

## 〔0097〕

さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公昭51-48516号公報中に記載されている一般式（I）で表される化合物があげられる。

## 〔0098〕

## 〔化11〕



## 〔0099〕

式中、 $\text{R}^{14}$  はアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など）、または置換アルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基など）を表す。 $\text{R}^{15}$  はアルキル基（例えば、メチル基、エチル基など）、またはアリール基（例えば、フェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、

ナフチル基、チエニル基など)を表す。

[0100]

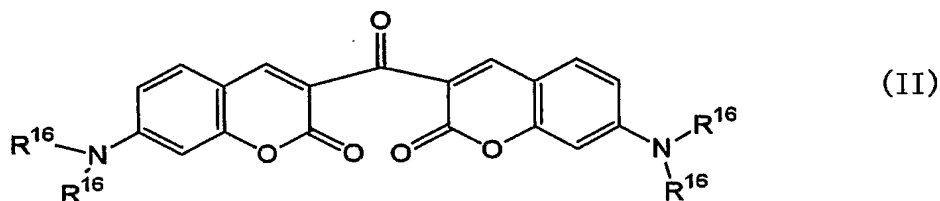
$Z^2$  は通常シアニン色素で用いられる窒素を含む複素環核を形成するのに必要な非金属原子群、例えばベンゾチアゾール類 (ベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾールなど)、ナフトチアゾール類 ( $\alpha$ -ナフトチアゾール、 $\beta$ -ナフトチアゾールなど)、ベンゾセレナゾール類 (ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾールなど)、ナフトセレナゾール類 ( $\alpha$ -ナフトセレナゾール、 $\beta$ -ナフトセレナゾールなど)、ベンゾオキサゾール類 (ベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール類 ( $\alpha$ -ナフトオキサゾール、 $\beta$ -ナフトオキサゾールなど)を表す。

[0101]

一般式 (I) で表される化合物の具体例としては、これら  $Z^2$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  を組み合わせた化学構造を有するものであり、多くのものが公知物質として存在する。したがって、これらの公知のものから適宜選択して使用することができる。さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公平5-47095号公報に記載のメロシアニン色素、また下記一般式 (II) で示されるケトクマリン系化合物も挙げることができる。

[0102]

[化12]



[0103]

ここで  $R^{16}$  はメチル基、エチル基等のアルキル基を表す。

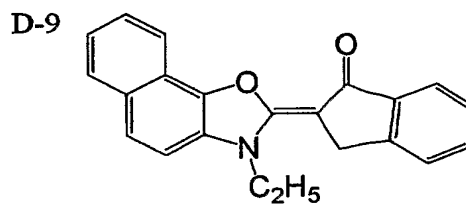
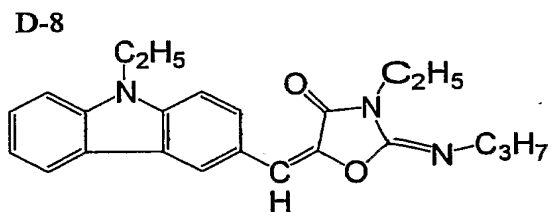
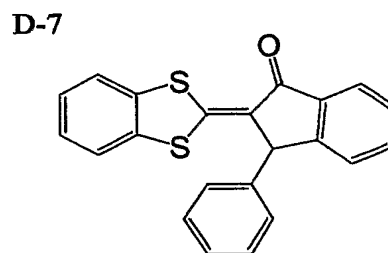
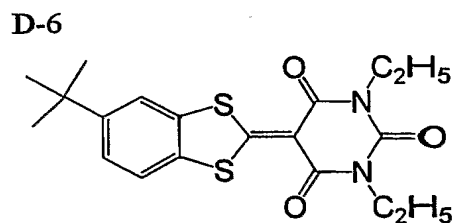
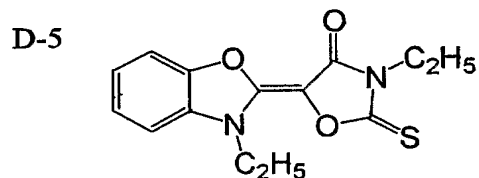
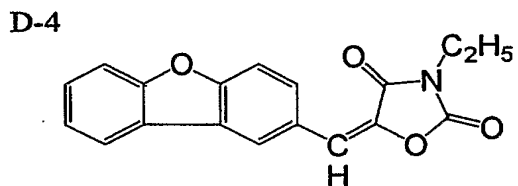
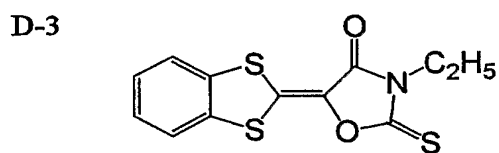
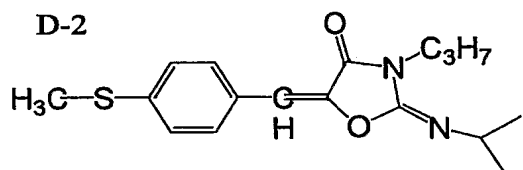
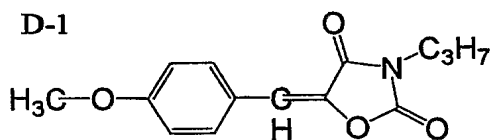
[0104]

増感剤としてはまた、特開2000-147763号公報に記載のメロシアニン系色素も使用できる。具体的には、下記化合物を挙げることができる。



[0105]

[化13]



[0106]

これらの重合開始剤および増感剤は、各々、画像記録層を構成する全固形分に対し0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは0.8～20質量%の割合で添加することができる。この範囲内で、良好な感度と印刷時の非画

像部の良好な汚れ難さが得られる。これらの重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこに添加してもよい。

[0107]

#### < (B) 重合性化合物 >

本発明に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

[0108]

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコール

ジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1，4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート等がある。

[0109]

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1，3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

[0110]

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1，3-ブタンジオールジイタコネート、1，4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エス

テルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

[0111]

その他のエステル例として、例えば、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号の公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号の公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

[0112]

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

[0113]

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(III)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

[0114]



(ただし、 $\text{R}_4$ および $\text{R}_5$ は、Hまたは $\text{CH}_3$ を示す。)

[0115]

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号の公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号の公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号の公

報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

[0116]

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号の公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

[0117]

これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

また、画像記録層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、基板や後述の保護層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

[0118]

重合性化合物は、画像記録層を構成する全固形分に対して、好ましくは5～80質量%、更に好ましくは25～75質量%の範囲内で使用される。また、これらは単独で用いて

も2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

[0119]

#### < (C) バインダーポリマー >

本発明では、画像記録層の膜強度や皮膜性の向上、および機上現像性の向上のために、バインダーポリマーを用いることができる。バインダーポリマーとしては、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられる。

バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していることが好ましい。バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよい。

分子の主鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、ポリ-1, 4-ブタジエン、ポリ-1, 4-イソプレン等が挙げられる。

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、エステルまたはアミドの残基(—COORまたは—CONHRのR)がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

[0120]

エチレン性不飽和結合を有する残基(上記R)の例としては、—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CR<sup>1</sup>=CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、—(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>=CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>=CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH—CO—O—CH<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>=CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—O—CO—CR<sup>1</sup>=CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>および—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>—X(式中、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>とは互いに結合して環を形成しても

よい。nは、1～10の整数を表す。Xは、ジシクロペンタジエニル残基を表す。)を挙げることができる。

エステル残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (特公平7-21633号公報に記載されている。)、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  および  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{X}$  (式中、Xはジシクロペンタジエニル残基を表す。)が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}$  (式中、Yはシクロヘキセン残基を表す。)、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$  が挙げられる。

#### [0121]

架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル (重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル) が付加し、ポリマー間で直接にまたは重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子 (例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子) がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

#### [0122]

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量 (ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量) は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1～10.0 mmol、より好ましくは1.0～7.0 mmol、最も好ましくは2.0～5.5 mmolである。この範囲内で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

#### [0123]

また、画像記録層未露光部の機上現像性の観点から、バインダーポリマーは、インキおよび/又湿し水に対する溶解性または分散性が高いことが好ましい。

インキに対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親油的な方が好ましく、湿し水に対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親水的な方が好ましい。このため、本発明においては、親油的なバインダーポリマーと親水的なバインダーポリマーを併用することも有効である。

#### [0124]

親水的なバインダーポリマーとしては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カル

ボキシレート基、ヒドロキシエチル基、ポリオキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基、スルホン酸基、リン酸基等の親水性基を有するものが好適に挙げられる。

〔0125〕

具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が60モル%以上、好ましくは80モル%以上である加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、ポリビニルピロリドン、アルコール可溶性ナイロン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンとのポリエーテル等が挙げられる。

〔0126〕

バインダーポリマーは、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000～25万であるのがより好ましい。多分散度（質量平均分子量／数平均分子量）は、1.1～1.0であるのが好ましい。

バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであるのが好ましい。

〔0127〕

バインダーポリマーは、従来公知の方法により合成することができる。合成する際に用



いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

バインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等の公知の化合物を用いることができる。

#### [0128]

バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、10～90質量%であるのが好ましく、20～80質量%がより好ましく、30～70質量%がさらに好ましい。この範囲内で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

また、(B) 重合性化合物とバインダーポリマーは、質量比で1/9～7/3となる量で用いるのが好ましい。

#### [0129]

##### <重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物(D)>

本発明の平版印刷版原版では、少なくとも画像記録層またはその他の層に、重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物(D) (以下、単に、「化合物(D)」とも呼ぶ。)が含有される。化合物(D)は、さらに親水性付与基を有することが好ましい。

上記化合物(D)を含有できるその他の層としては、支持体と画像記録層との間に設けられる下塗層(中間層)などの画像記録層に隣接する層が挙げられる。化合物(D)の下塗層への含有は、本発明の効果を十分に発揮するため特に好ましい。

#### [0130]

本発明の化合物(D)に含有することができる支持体吸着性基とは、例えば陽極酸化処理または親水化処理を施した支持体上に存在する金属、金属酸化物、水酸基等と、一般的にイオン結合、水素結合、配位結合あるいは分子間力による結合を引き起こす基である。支持体吸着性基としては、酸基またはオニウム基が好ましい。酸基としては酸解離定数( $pK_a$ )が7以下の基が好ましく、具体的には $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-$

$\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 等が挙げられる。この中で特に好ましくは $-\text{PO}_3\text{H}_2$ である。また、オニウム基としては、周期律表第5B族（15族）あるいは第6B族（16族）の原子から生ずるオニウム基であり、より好ましくは窒素原子、リン原子またはイオウ原子から生ずるオニウム基であり、特に好ましくは窒素原子から生ずるオニウム基である。

[0131]

本発明の化合物（D）に含有することができる重合性基としては、アルケニル基、アルキニル基等の付加重合反応性基が挙げられる。アルケニル基の例としては、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ジアルキルマレイミド基等が、アルキニル基の例としては、アセチレン基、アルキルアセチレン基等が、挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0132]

上記の中でも、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ビニル基の誘導体であるアクリル基、プロペニル基の誘導体であるメタクリル基等が特に好適なものとして挙げられる。

[0133]

本発明の化合物（D）に含有することができる親水性付与基としては、エチレンオキシド基  $\{-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\}$  が挙げられる。ここで、 $n$ は1～50が好ましく、より好ましくは1～20である。

[0134]

本発明において、支持体吸着性の有無に関しては、例えば以下のような方法で判断できる。

[0135]

即ち、試験化合物を易溶性の溶媒に溶解させた塗布液を作成し、その塗布液を乾燥後の塗布量が  $30\text{ mg/m}^2$  となるように支持体上に塗布・乾燥させる。試験化合物を塗布した支持体を、易溶性溶媒を用いて十分に洗浄した後、洗浄除去されなかった試験化合物の残存量を測定して支持体吸着量を算出する。ここで残存量の測定は、残存化合物量を直接定量してもよいし、洗浄液中に溶解した試験化合物量を定量して算出してもよい。化合物の定量法としては、例えば蛍光X線測定、反射分光吸光度測定、液体クロマトグラフィー測定等が挙げられる。本発明において支持体吸着性が有る化合物とは、上記のような洗浄処理を行っても  $15\text{ mg/m}^2$  以上残存する化合物のことをいう。

[0136]

本発明の化合物 (D) の分子量は1万以下が好ましく、2000以下がより好ましい。

[0137]

本発明の化合物 (D) の具体例としては、下記の化合物が上げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[A]  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$   $n=1$  ; ユニケミカル (株) ; ホスマーM、日本化薬 (株) ; カヤマーPM-1、共栄社油脂 (株) ; ライトエステルP-M、新中村化学工業 (株) ; NKエステルSA、 $n=2$  ; ユニケミカル (株) ; ホスマーPE2、 $n=4\sim 5$  ; ユニケミカル (株) ; ホスマーPE、 $n=8$  ; ユニケミカル (株) ; ホスマーPE8、

[B]  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]_m\text{P}=\text{O}(\text{OH})_{3-m}$   
 $n=1$ 、 $m=1$  と 2 の混合物 ; 大八化学工業 (株) ; MR-200、

[C]  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$   
 $n=1$  ; ユニケミカル (株) ; ホスマーA、共栄社油脂 (株) ; ライトエステルP-A、

[D]  $[\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]_m\text{P}=\text{O}(\text{OH})_{3-m}$   
 $n=1$ 、 $m=1$  と 2 の混合物 ; 大八化学工業 (株) ; AR-200

[E]  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{P}=\text{O}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$   
 $n=1$  ; 大八化学工業 (株) ; MR-204、

[F]  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{P}=\text{O}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$   
 $n=1$  ; 大八化学工業 (株) ; AR-204、

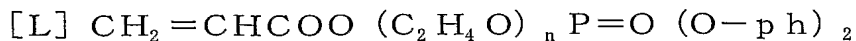
[G]  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{P}=\text{O}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$   
 $n=1$  ; 大八化学工業 (株) ; MR-208、

[H]  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{P}=\text{O}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$   
 $n=1$  ; 大八化学工業 (株) ; AR-208、

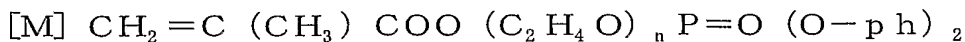
[I]  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{P}=\text{O}(\text{OH})(\text{ONH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$   
 $n=1$  ; ユニケミカル (株) ; ホスマーMH、

[J]  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{P}=\text{O}(\text{OH})(\text{ONH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$   $n=1$  ; ユニケミカル (株) ; ホスマーDM、

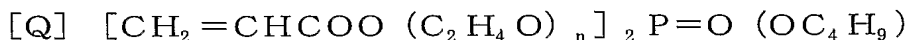
[K]  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{P}=\text{O}(\text{OH})(\text{ONH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$   $n=1$  ; ユニケミカル (株) ; ホスマーDE、



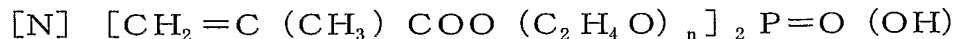
(ph: ベンゼン環を示す)  $n=1$ ; 大八化学工業(株); AR-260、



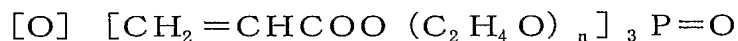
$n=1$ ; 大八化学工業(株); MR-260、



$n=1$ ; 大八化学工業(株); PS-A4、



$n=1$ ; 大八化学工業(株); MR-200、日本化薬(株); カヤマーPM-2、日本化薬(株); カヤマーPM-21、



$n=1$ ; 大阪有機化学工業(株); ビスコート3PA。

市販品は、上記に示した化合物等があるが、これらに限定されるものではない。

#### [0138]

これらのリン化合物は、日本化学会編「実験化学講座」第12巻、丸善株式会社、1976年や加藤清視著、「紫外線硬化システム」株式会社総合技術センター、1990年、等に記載されるように、一般のアクリル系モノマーと同様に、アクリル酸またはメタクリル酸とリン酸化合物とによる脱水反応またはエステル交換により合成することができる。また、リン化合物はいくつかの化合物を任意の比で混合して用いてもよい。式中エチレンオキサイドの鎖長 $n$ の数は、合成上 $n$ 数が大きくなるにつれて純品を合成する事が困難であり、前後の混合物となる。具体的な数としては、 $n=0$ 、1、2、約4~5、約5~6、約7~9、約14、約23、約40、約50であるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は複数種を任意の比で混合して用いてもかまわない。

#### [0139]

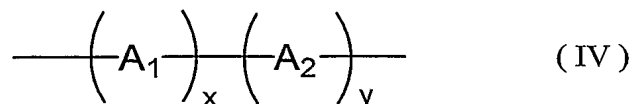
重合性基と支持体吸着性基を有する化合物としては、(a1) エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ含有する繰り返し単位と(a2) 支持体吸着性基を少なくとも1つが含有する繰り返し単位とを有する共重合体(E) (以下「特定共重合体」とも言う。)を用いても良い。また、上記特定共重合体は親水性部分を有することが好ましい。

#### [0140]

上記特定共重合体としては、下記式(IV)で表される繰り返し単位を含有するものが好ましい。

〔0141〕

〔化14〕



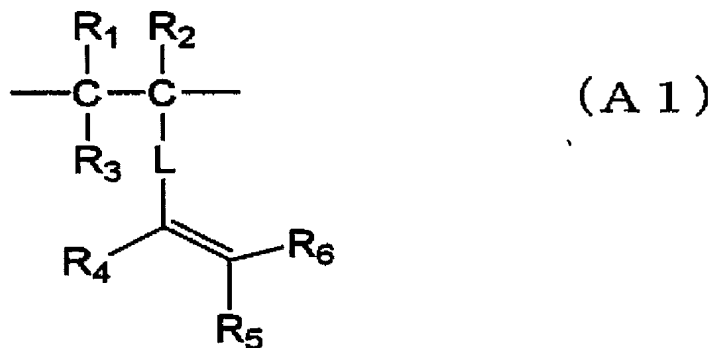
〔0142〕

式 (IV) 中、 $\text{A}_1$  はエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ含有する繰り返し単位を表し、 $\text{A}_2$  は支持体吸着性基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位を表す。 $x$ 、 $y$  は共重合比を表す。

式 (IV) において、 $\text{A}_1$  で表される繰り返し単位は、好ましくは下記式 (A1) で表される。

〔0143〕

〔化15〕



〔0144〕

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、またはハロゲン原子を表す。 $\text{R}_4 \sim \text{R}_6$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、アシル基、またはアシルオキシ基を表す。また $\text{R}_4$ と $\text{R}_5$ 、または $\text{R}_5$ と $\text{R}_6$ で環を形成してもよい。 $\text{L}$ は $\text{---CO---}$ 、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---NH---}$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。

〔0145〕

組み合わせからなる $\text{L}$ の具体例を以下に挙げる。なお、下記例において左側が主鎖に結

合し、右側がエチレン性不飽和結合に結合する。

L 1 :  $-\text{CO}-\text{NH}-$ 二価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 2 :  $-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 3 :  $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 4 :  $-\text{O}-$ 二価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 5 :  $-\text{CO}-\text{NH}-$ 二価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 6 :  $-\text{CO}-$ 二価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 7 :  $-\text{O}-$ 二価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 8 :  $-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基 $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 9 :  $-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 10 :  $-\text{CO}-$ 二価の芳香族基 $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 11 :  $-\text{CO}-$ 二価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 12 :  $-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基 $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 13 :  $-\text{CO}-$ 二価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$ 二価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 14 :  $-\text{CO}-$ 二価の芳香族基 $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 15 :  $-\text{CO}-$ 二価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$ 二価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

[0146]

二価の脂肪族基とは、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基またはポリアルキレンオキシ基を意味する。なかでもアルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、および置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン基および置換アルキレン基がさらに好ましい。

二価の脂肪族基は、環状構造よりも鎖状構造の方が好ましく、さらに分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造の方が好ましい。

二価の脂肪族基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至12であることがさらに好ましく、1乃至10であることがさらにまた好ましく、1乃至8であることが最も好ましい。

二価の脂肪族基の置換基の例としては、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基およびジアリー

ルアミノ基等が挙げられる

[0147]

二価の芳香族基とは、アリール基または置換アリール基を意味する。好ましくは、フェニレン、置換フェニレン基、ナフチレンおよび置換ナフチレン基である。

二価の芳香族基の置換基の例としては、上記二価の脂肪族基の置換基の例に加えて、アルキル基が挙げられる。

[0148]

式(IV)において、 $A_2$ で表される繰り返し単位は、具体的には下記式(A2)で表される。

[0149]

[化16]



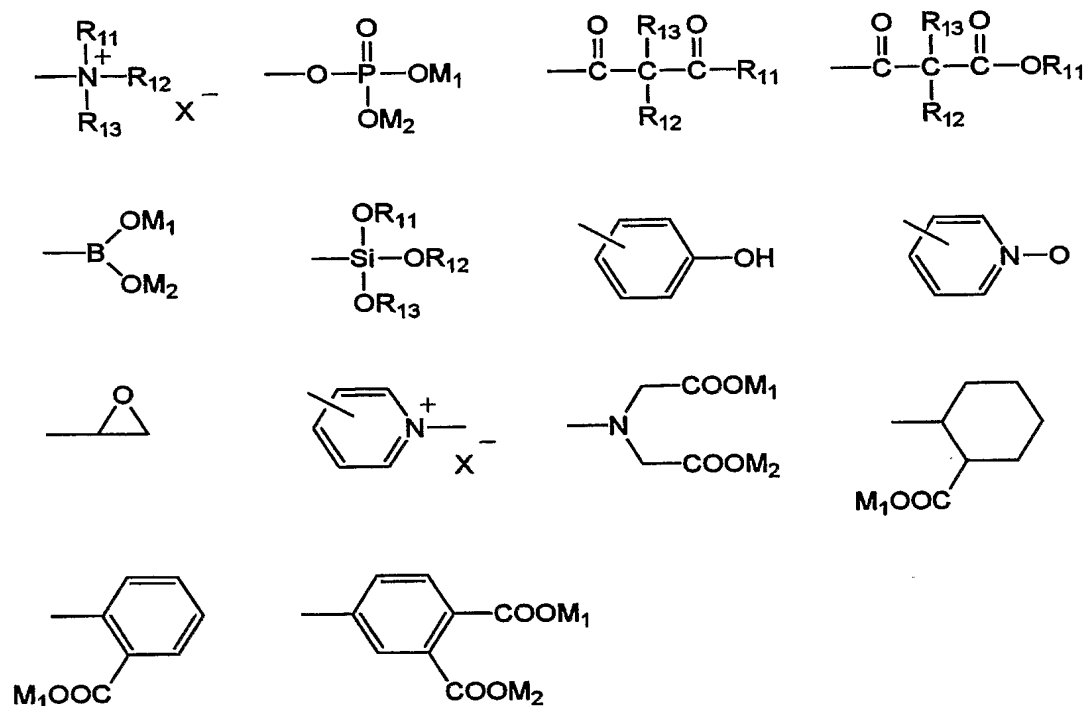
[0150]

式中、 $R_1 \sim R_3$  および  $L$  は前記式(A1)で表されるものと同義である。 $Q$  は支持体表面と相互作用する官能基（以下、「特定官能基」と略記する場合がある。）を表す。

特定官能基としては、具体的には支持体表面の  $Si-OH$ 、 $Si-O^-$ 、 $Al^{3+}$ 、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等と共有結合、イオン結合、水素結合、極性相互作用、ファンデルワールズ相互作用などの相互作用が可能な基が挙げられる。特定官能基の具体例を以下に挙げる。

[0151]

[化17]



## 〔0152〕

(上記式中、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{13}$  はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基、またはアルケニル基を表し、 $\text{M}_1$  および  $\text{M}_2$  はそれぞれ独立に、水素原子、金属原子、またはアンモニウム基を表し、 $\text{X}^-$  はカウンターアニオンを表す。)

これらのなかでも特定官能基としては、アンモニウム基、ピリジニウム基等のオニウム塩基、リン酸エステル基、ホスホン酸基、ホウ酸基、アセチルアセトン基などの  $\beta$ -ジケトン基などが好適である。

## 〔0153〕

式 (A2) において、 $\text{L}$  は  $\text{—CO—}$ 、 $\text{—O—}$ 、 $\text{—NH—}$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。

組み合わせからなる  $\text{L}$  の具体例としては、前記 (A1) における  $\text{L}$  の具体例に加えて以下のものを挙げることができる。なお、下記例において左側が主鎖に結合し、右側がエチレン性不飽和結合に結合する。

L16:  $\text{—CO—NH—}$



L 17 :  $-\text{CO}-\text{O}-$

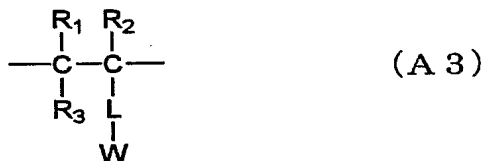
L 18 :  $-\text{二価の芳香族基}-$

[0154]

式 (A 2) で表される繰り返し単位中には親水性部分を有していてもよい。式 (A 2) に親水性部分が含まれない場合には、本発明で用いられる前記共重合体には共重合成分としてさらに下記式 (A 3) で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

[0155]

[化18]

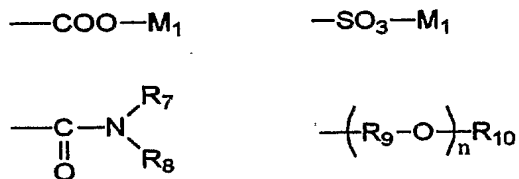


[0156]

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$  および  $\text{L}$  は前記式 (A 1) で表されるものと同義である。 $\text{W}$  は下記基を表す。

[0157]

[化19]



[0158]

ただし、 $\text{M}_1$  は前記式 (A 2) の説明で表されるものと同義である。

$\text{R}_7$  および  $\text{R}_8$  はそれぞれ独立に、水素原子、または炭素数 1 ～ 6 の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。 $\text{R}_9$  は炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキレン基を表す。 $\text{R}_{10}$  は

水素原子または炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を表す。n は 1 ～ 100 の整数を表す。

[0159]

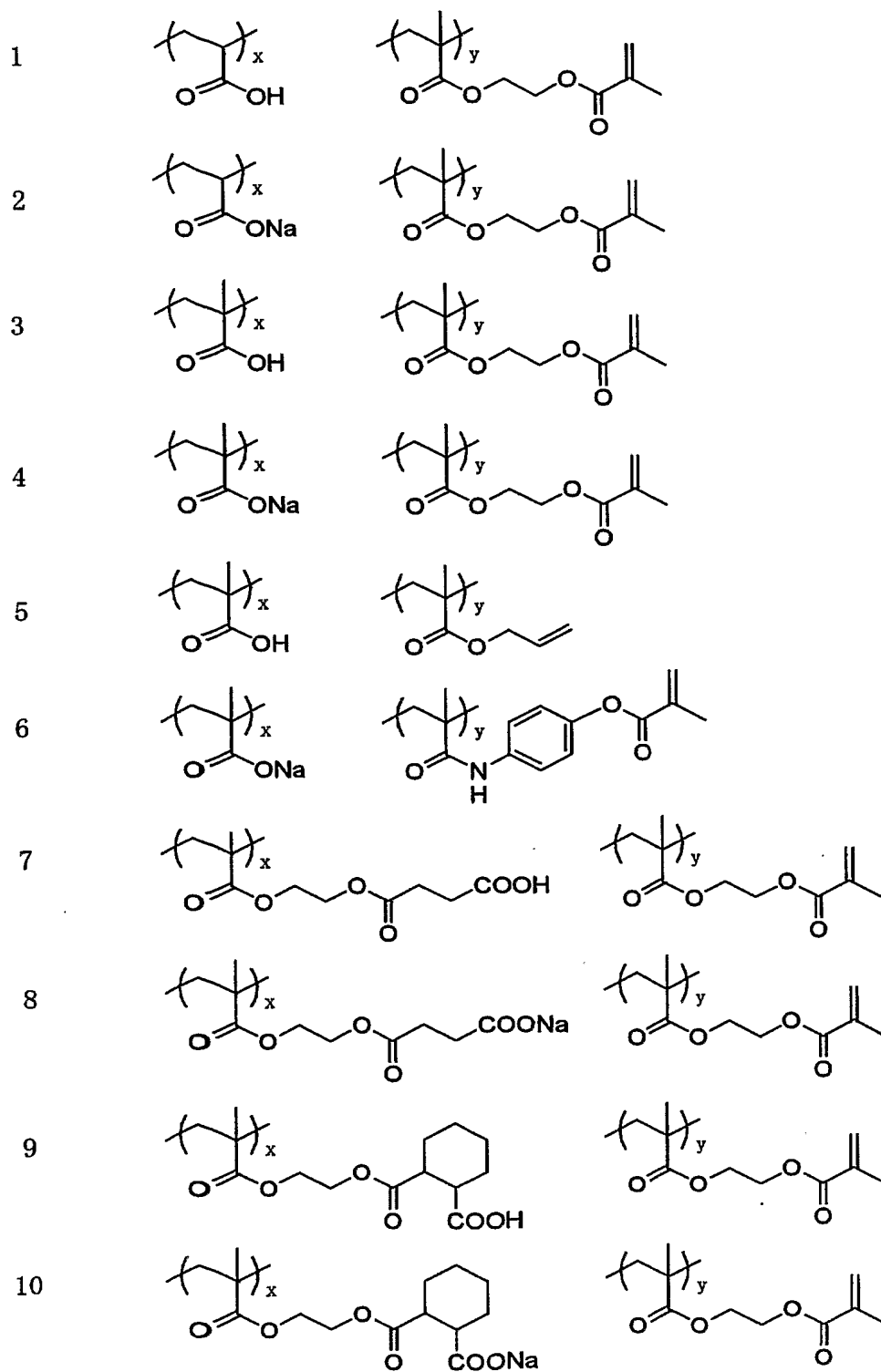
前記特定共重合体の分子量としては、質量平均分子量Mwで500～100,000の範囲が好ましく、700～50,000の範囲がより好ましい。また(a1)は全共重合モノマーに対して5～80モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましい。(a2)は全共重合モノマーに対して5～80モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましい。さらに、(a3)は全共重合モノマーに対して5～80モル%が好ましく、10～50モル%がより好ましい。

[0160]

本発明において用いられる前記特定共重合体の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

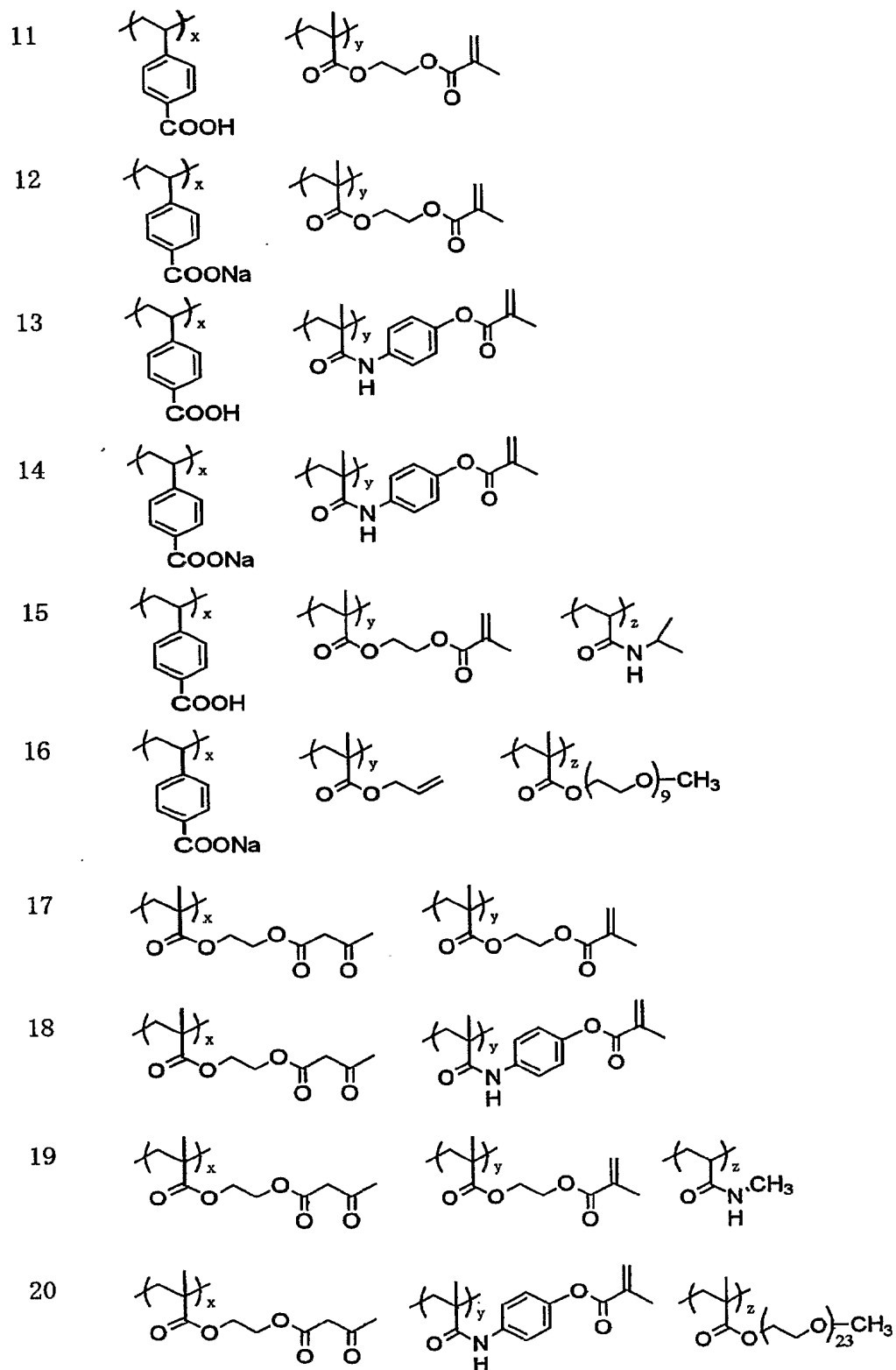
[0161]

[化 20]



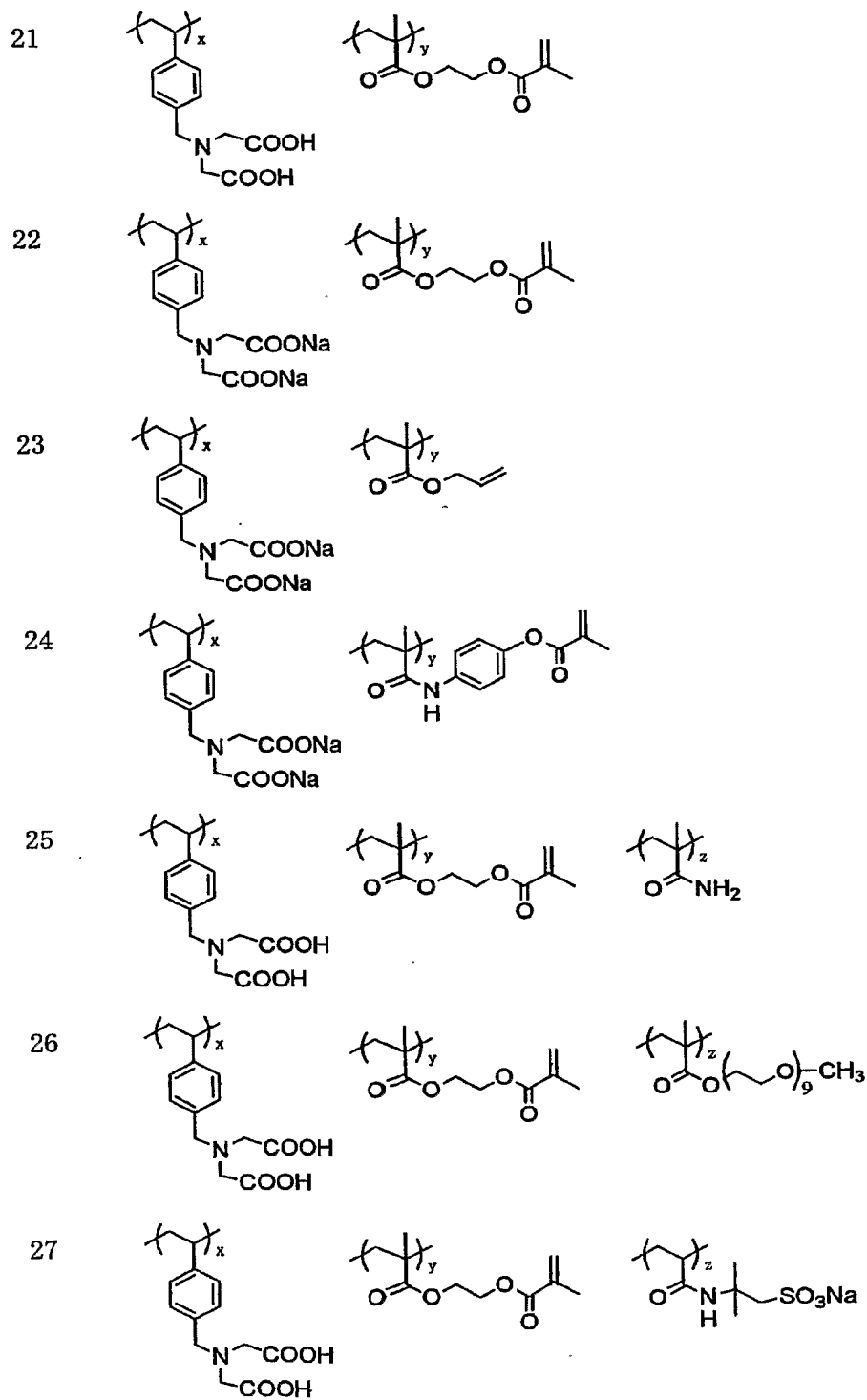
[0162]

## 〔化21〕



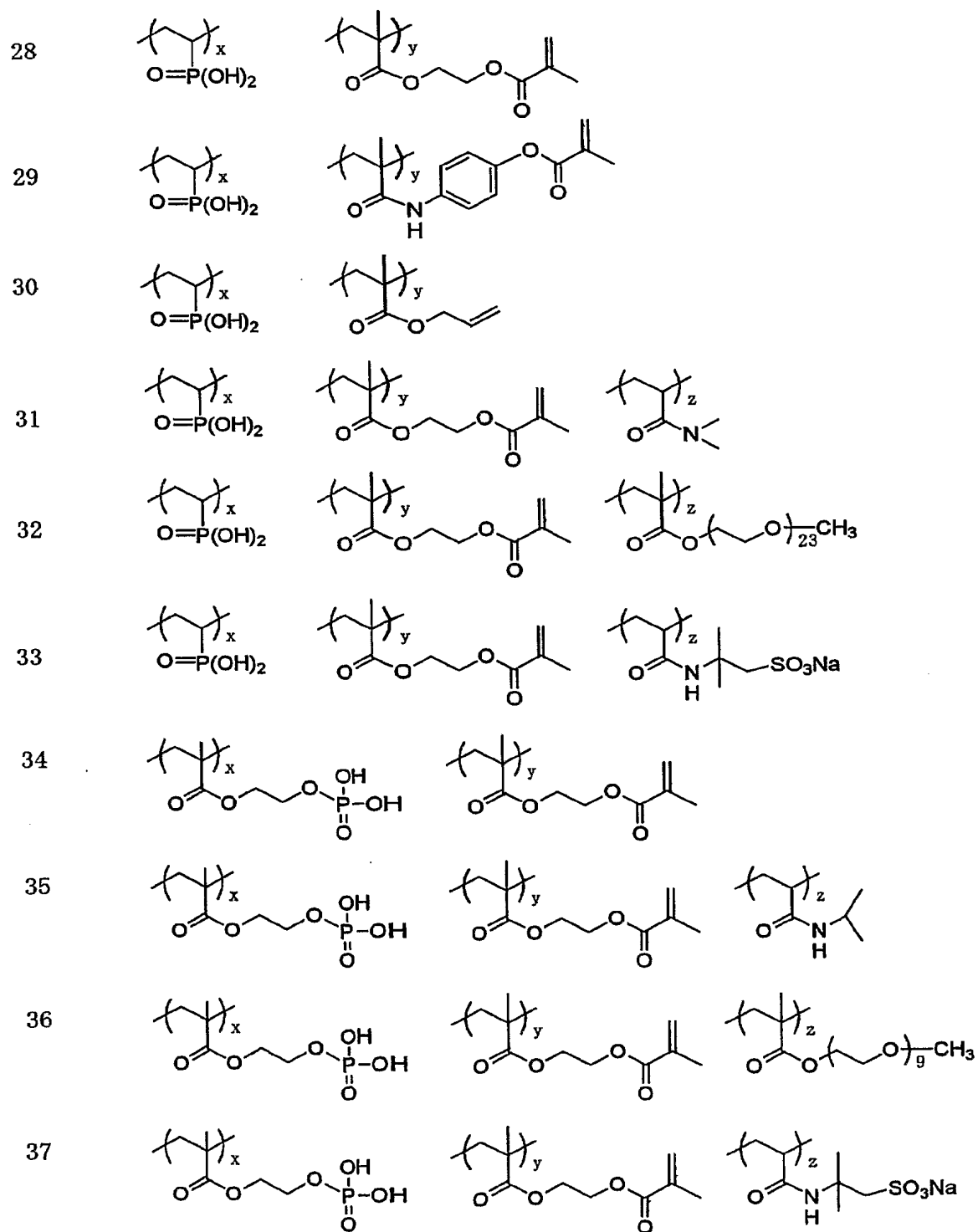
[0163]

[化22]



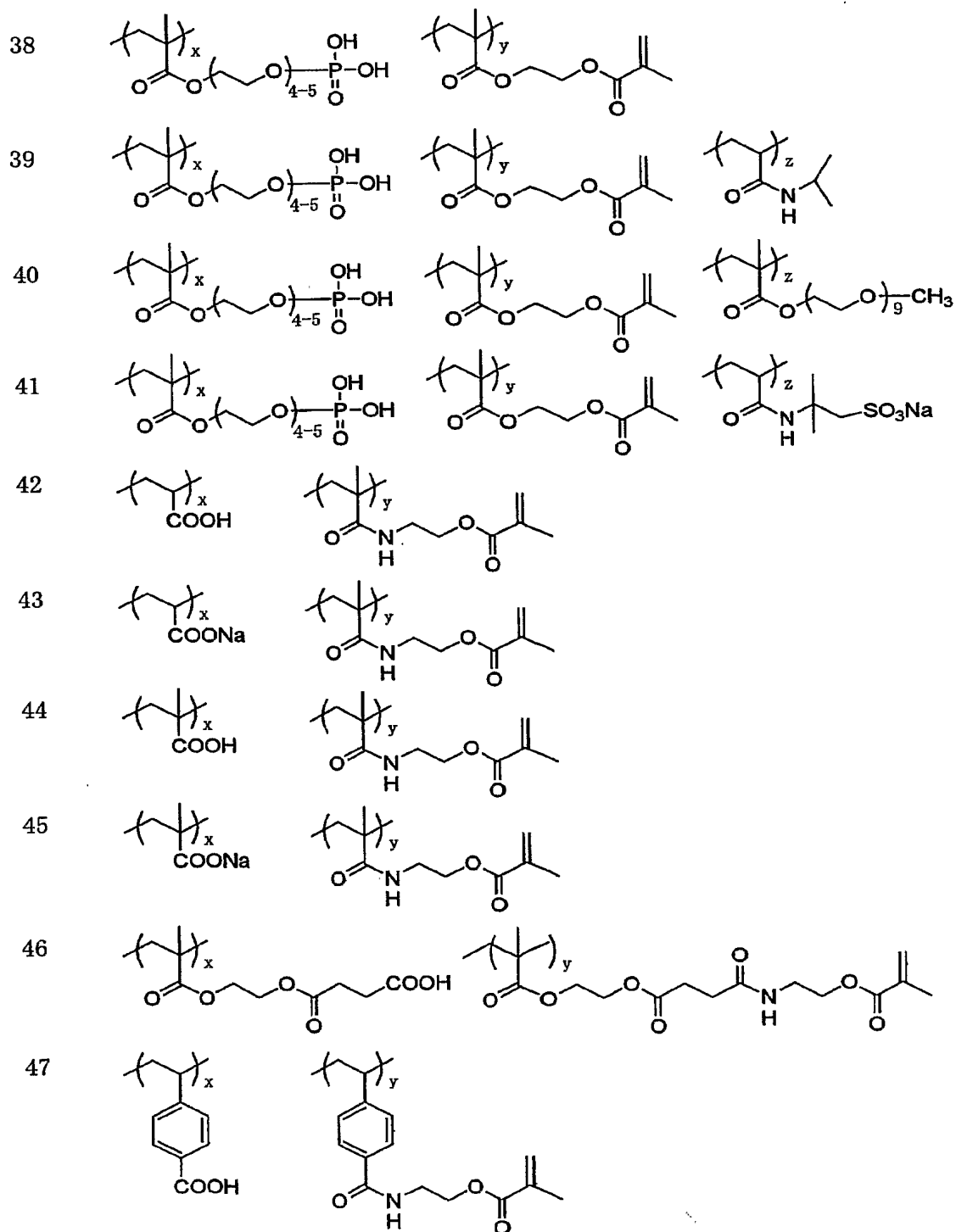
[0164]

[化23]



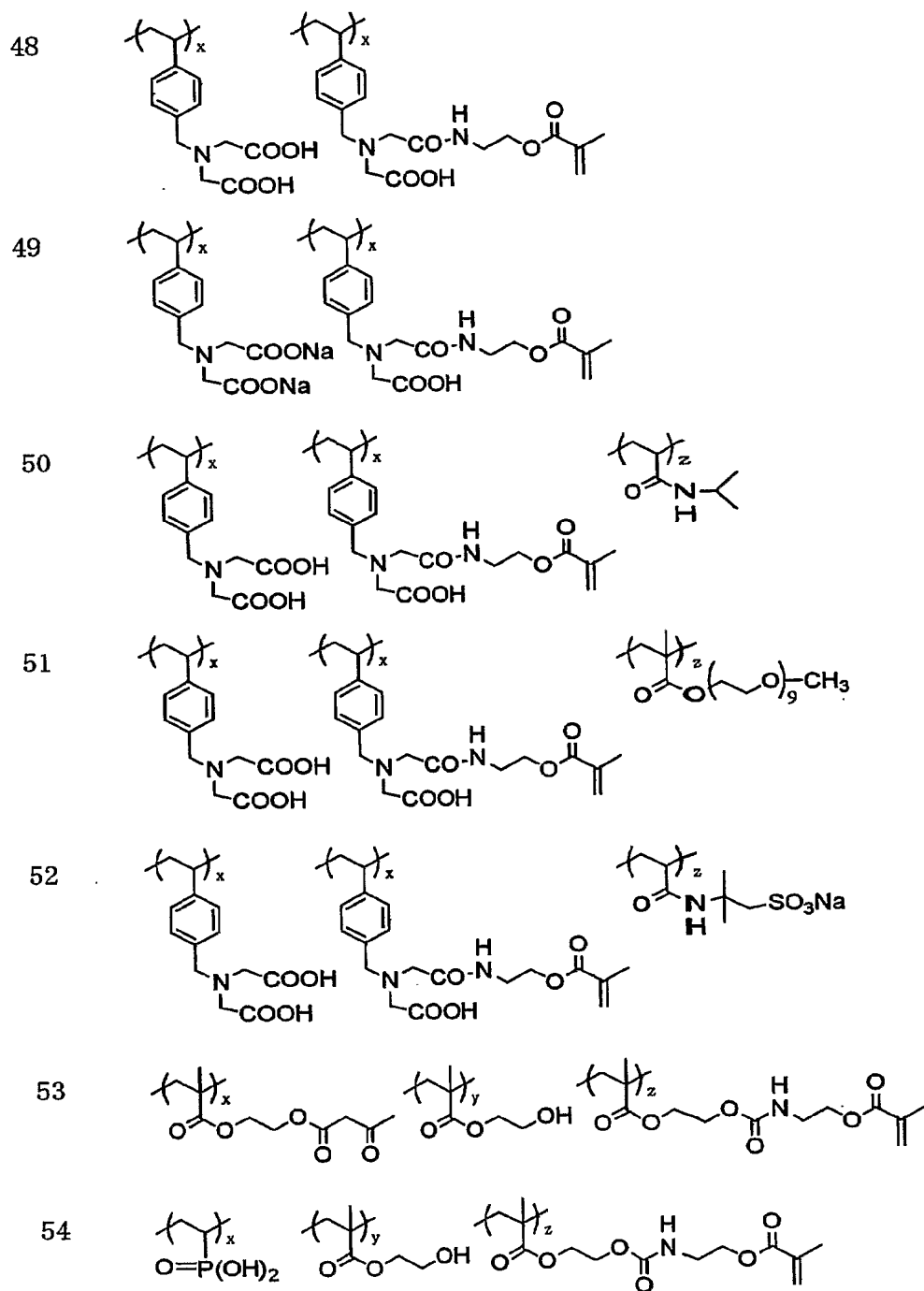
[0165]

[化24]



[0166]

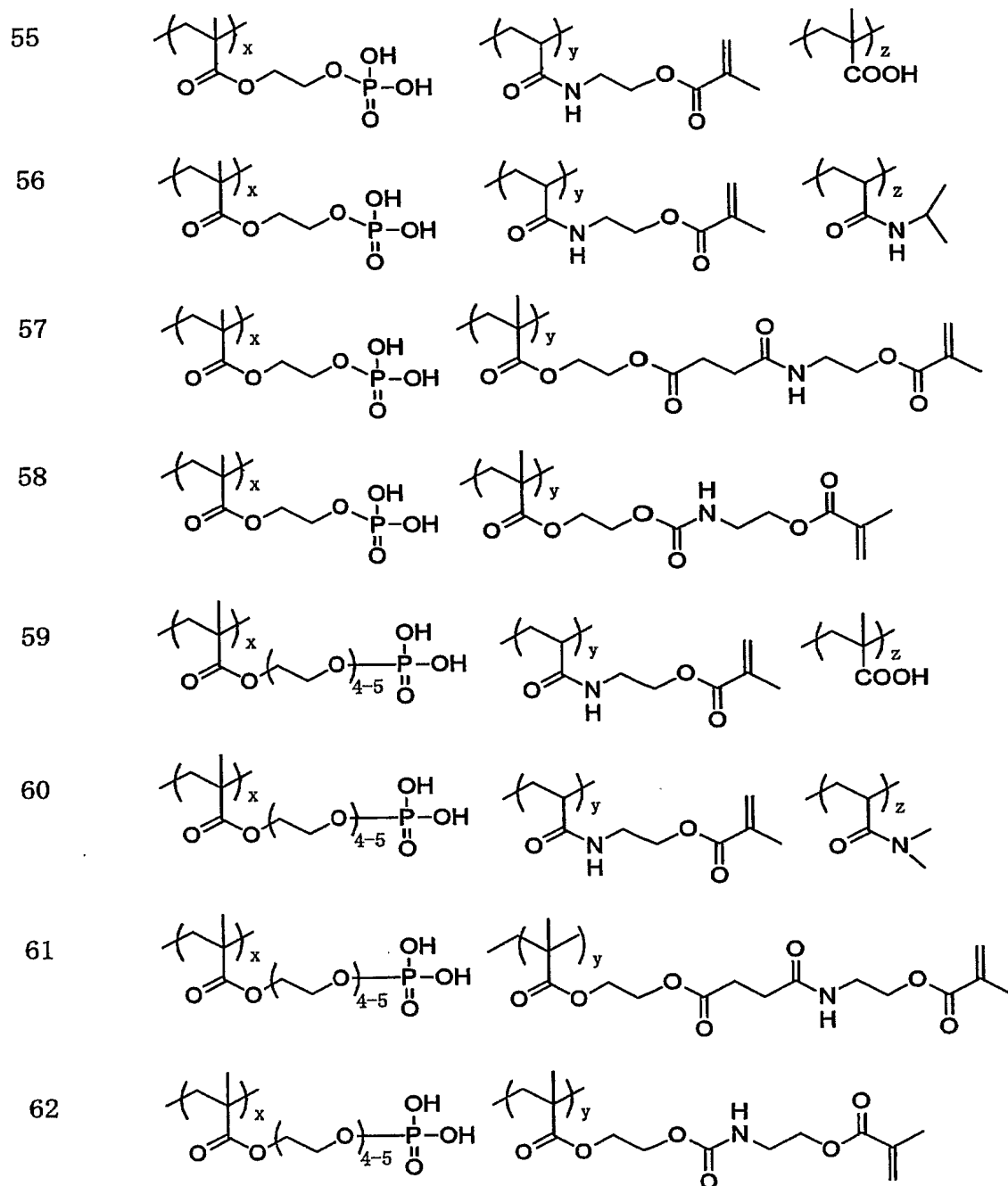
[化 2 5]



[O 1 6 7]



## 〔化26〕



## 〔0168〕

本発明において、上記の重合性基と支持体吸着性基を有する化合物（D）は、画像記録層もしくは下塗層、または両層に含有される。

画像記録層に含有させる場合は、化合物（D）を、（A）重合開始剤、（B）重合性化合物、およびその他の画像記録層の構成成分物とともに適当な溶媒に溶解または分散して調製した塗布液を塗布する方法が用いられる。化合物（D）の含有量は、画像記録層固形分の0.5～40質量%が好ましく、より好ましくは1～20質量%である。

#### 〔0169〕

重合性基と支持体吸着性基を有する化合物（D）を含有する下塗層は、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記化合物（D）を溶解させた溶液を表面処理したアルミニウム支持体上に塗布、乾燥する方法、または、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記化合物を溶解させた溶液に、表面処理したアルミニウム支持体を浸漬して上記化合物を吸着させ、しかる後、水などによって洗浄、乾燥する方法によって設けることができる。前者の方法では、上記化合物（D）の濃度0.005～10質量%の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20質量%、好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。下塗層の乾燥後の被覆量は、0.1～100mg/m<sup>2</sup>であるのが好ましく、1～30mg/m<sup>2</sup>であるのがより好ましい。

#### 〔0170〕

##### <（F）フィラー>

本発明に用いられるフィラーとしては、通常樹脂に用いられるフィラーが使用でき、例えば、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属ケイ酸塩、金属窒化物、炭素類およびその他フィラーが用いられる。

金属酸化物としては、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化スズおよび酸化アンチモン等が挙げられる。

金属水酸化物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムおよび塩基性炭酸マグネシウム等が挙げられる。

金属炭酸塩としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイトおよびハイドロタルサイト等が挙げられる。

金属硫酸塩としては、例えば、硫酸カルシウム、硫酸バリウムおよび石膏繊維等が挙げられる。

〔0171〕

金属ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸カルシウム、タルク、カオリン、クレー、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサリト、ガラス繊維、ガラスビーズおよびシリカ系バルーン等が挙げられる。

金属窒化物としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ホウ素および窒化ケイ素等が挙げられる。

炭素類としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素バルーン、木炭粉末、カーボンナノチューブおよびフラーレン等が挙げられる。

その他のフィラーとしては、例えば、その他各種金属粉（金、銀、銅、スズ等）、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、アルミニウムボレート、硫化モリブデン、炭化ケイ素、ステンレス繊維、ホウ酸亜鉛、スラグ繊維、テフロン（登録商標）粉、木粉、パルプ、ゴム粉およびアラミド繊維等が挙げられる。

〔0172〕

また、内部架橋した有機微粒子も好ましく用いることができる。内部架橋した有機微粒子は、分子中に重合性不飽和二重結合を少なくとも2つ有する多官能モノマーと重合性不飽和二重結合を有する単官能モノマーを乳化重合することにより得ることができる。具体例としては、特開2003-39841号公報に「架橋されたラテックス粒子」として記載されているものを挙げることができる。

これらフィラーは単独でも、2種以上併用してもよい。

これらのうち、金属酸化物、金属ケイ酸塩および内部架橋した有機微粒子が好ましく、さらに好ましくは金属酸化物および金属ケイ酸塩であり、特に好ましくはシリカ、アルミナ、酸化チタン、タルク、カオリン、クレー、活性白土、セピオライト、ガラスビーズであり、最も好ましくはシリカまたはアルミナである。

〔0173〕

フィラーの形状は、繊維状、針状、板状、球状、粒状（不定形、以下同じ意味である。）、テトラポット状およびバルーン状等が挙げられる。これらのうち、好ましいものは繊維状、粒状、針状、板状および球状であり、特に好ましいものは球状、粒状および板状である。さらに、多孔質形状を有するフィラーは、機上現像性が良好なため好ましい。

## 〔0174〕

フィラーは、処理剤により表面処理されていてもよい。処理剤としては、通常の処理剤が使用でき、例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、脂肪酸、油脂、ポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤、多価アルコール型非イオン界面活性剤、ワックス、カルボン酸カップリング剤およびリン酸カップリング剤等が使用できる。

## 〔0175〕

シランカップリング剤としては、例えば、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよびβ-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

チタネートカップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタン等が挙げられる。アルミネートカップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

脂肪酸としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸およびエレオステアリン酸等が挙げられる。

油脂としては、例えば、ココナッツ油、米カス油、大豆油、アマニ油、脱水ヒマシ油、サフラワー油および桐油等が挙げられる。

ポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤としては、例えば、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物およびポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

## 〔0176〕

多価アルコール型非イオン界面活性剤としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビットもしくはソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテルおよびアルカノールアミンの脂肪族アミド等が挙げられる。

ワックスとしては、例えば、マレイン化ポリプロピレンおよびマレイン化ポリエチレン等が挙げられる。

カルボン酸カップリング剤としては、例えば、カルボキシル化ポリブタジエンおよびカ

ルボキシル化ポリイソプレン等が挙げられる。

リン酸カップリング剤としては、例えば、リン酸モノオクチルエステル、リン酸モノ（2，6－ジメチルー7－オクテニル）エステル、リン酸モノ（6－メルカプトヘキシル）エステルおよびリン酸モノ（2－メタクリロキシプロピル）エステル等のリン酸系カップリング剤等が挙げられる。

〔0177〕

本発明で用いるフィラーとしては、表面に親油性基をもつものが好ましく、そのための表面処理剤としては、上記のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、脂肪酸、油脂、ワックス、カルボン酸カップリング剤およびリン酸カップリング剤等が好ましい。

また、本発明で用いるフィラーとしては、表面に重合性官能基をもつものが耐刷性向上の点でより好ましい。そのための表面処理としてはエチレン性不飽和結合を有する化合物での表面処理が好ましく、エチレン性不飽和結合を有するシランカップリング剤による表面処理が特に好ましい。

〔0178〕

本発明においてフィラーの添加量は、画像記録層中の他の成分の種類や添加量に応じて種々変えることができるが、画像記録層の0.1～80質量%が好ましく、1～60質量%がより好ましく、さらには5～50質量%が好ましい。この範囲内で、画像部の耐刷性と機上現像性が両立する。

本発明に用いられるフィラーの平均粒径は、画像記録層の膜厚にもよるが、5nm～100μmが好ましく、5nm～10μmがより好ましく、さらには10nm～1μmが好ましい。この範囲内で、画像部の耐刷性と機上現像性が両立する。

〔0179〕

<その他の画像記録層成分>

本発明の画像記録層には、さらに、界面活性剤、着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、低分子親水性化合物などの添加剤を、必要に応じて含有させることができる。以下、それらについて説明する。

〔0180〕

<界面活性剤>

本発明において、画像記録層には、印刷開始時の機上現像性を促進させるため、および

、塗布面状を向上させるために界面活性剤を用いるのが好ましい。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

〔0181〕

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N，N－ビス－2－ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

〔0182〕

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N－メチル－N－オレイルタウリンナトリウム塩、N－アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステ

ル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン／無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン／無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

〔0183〕

本発明に用いられるカチオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

本発明に用いられる両性界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミタゾリン類が挙げられる。

〔0184〕

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアルキレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

〔0185〕

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号および同60-168144号の公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

〔0186〕

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

界面活性剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.001～10質量%であ

るのが好ましく、0.01～7質量%であるのがより好ましい。

[0187]

#### <着色剤>

本発明では、更に必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、および特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

[0188]

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、0.01～10質量%の割合が好ましい。

[0189]

#### <焼き出し剤>

本発明の画像記録層には、焼き出し画像生成のため、酸またはラジカルによって変色する化合物を添加することができる。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノン系、イミノキノン系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

[0190]

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッッド、ベンゾプルプリン4B、 $\alpha$ -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイト



グリーン、パラフクシン、ビクトリアピュアブルーBOH [保土ケ谷化学 (株) 製]、オイルブルー#603 [オリエン化学工業 (株) 製]、オイルピンク#312 [オリエン化学工業 (株) 製]、オイルレッド5B [オリエン化学工業 (株) 製]、オイルスカレット#308 [オリエン化学工業 (株) 製]、オイルレッドOG [オリエン化学工業 (株) 製]、オイルレッドRR [オリエン化学工業 (株) 製]、オイルグリーン#502 [オリエン化学工業 (株) 製]、スピロンレッドBEHスペシャル [保土ケ谷化学工業 (株) 製]、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシステアリルアミノ-4-p-N, N-ビス (ヒドロキシエチル) アミノフェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1- $\beta$ -ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン等の染料やp, p', p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン (ロイコクリスタルバイオレット)、Pergascript Blue SRB (チバガイギー社製) 等のロイコ染料が挙げられる。

#### [0191]

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとして挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル) アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トリルイジノ) フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ)-フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-(4-クロロアニリノ) フルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-クロロフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7-ベンジルアミノフルオラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)-7, 8-ベンゾフルオラン、3-(N, N-ジブチルアミノ)-6

ーメチルー7ーアニリノフルオラン、3ー(N, Nージブチルアミノ)ー6ーメチルー7ーキシリジノフルオラン、3ーピペリジノー6ーメチルー7ーアニリノフルオラン、3ーピロリジノー6ーメチルー7ーアニリノフルオラン、3, 3ービス(1ーエチルー2ーメチルインドールー3ーイル) フタリド、3, 3ービス(1ーnーブチルー2ーメチルインドールー3ーイル) フタリド、3, 3ービス(pージメチルアミノフェニル)ー6ージメチルアミノフタリド、3ー(4ージエチルアミノー2ーエトキシフェニル)ー3ー(1ーエチルー2ーメチルインドールー3ーイル)ー4ーザフタリド、3ー(4ージエチルアミノフェニル)ー3ー(1ーエチルー2ーメチルインドールー3ーイル) フタリド、などが挙げられる。

#### [0192]

酸またはラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ、画像記録層固形分に対して0.01～15質量%の割合である。

#### [0193]

##### <重合禁止剤>

本発明の画像記録層には、画像記録層の製造中または保存中において(C)ラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の熱重合防止剤を添加するのが好ましい。

熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、pーメトキシフェノール、ジーターブチルーpークレゾール、ピロガロール、tーブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'ーチオビス(3ーメチルー6ーtーブチルフェノール)、2, 2'ーメチレンビス(4ーメチルー6ーtーブチルフェノール)、NーニトロソーNーフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

熱重合防止剤の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.01～約5質量%であるのが好ましい。

#### [0194]

##### <高級脂肪酸誘導体等>

本発明の画像記録層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.1～約10質量%であるのが好ましい。

〔0195〕

## ＜可塑剤＞

本発明の画像記録層は、機上現像性を向上させるために、可塑剤を含有してもよい。

可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。

可塑剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、約30質量%以下であるのが好ましい。

〔0196〕

## ＜低分子親水性化合物＞

本発明の画像記録層は、機上現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有してもよい。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類およびその塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類およびその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類およびその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類およびその塩等が上げられる。

〔0197〕

## ＜画像記録層の形成＞

本発明においては、上記の画像記録層構成成分を画像記録層に含有させる方法として、

いくつかの態様を用いることができる。一つは、例えば、特開 2002-287334 号公報に記載のごとく、該構成成分を適当な溶媒に溶解して塗布する分子分散型画像記録層である。もう一つの態様は、例えば、特開 2001-277740 号公報、特開 2001-277742 号公報に記載のごとく、該構成成分の全てまたは一部をマイクロカプセルに内包させて画像記録層に含有させるマイクロカプセル型画像記録層である。さらに、マイクロカプセル型画像記録層において、該構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。ここで、マイクロカプセル型画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。より良好な機上現像性を得るためには、画像記録層は、マイクロカプセル型画像記録層であることが好ましい。

#### [0198]

上記の画像記録層構成成分をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第 2800457 号、同第 2800458 号の明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第 3287154 号明細書、特公昭 38-19574 号、同 42-446 号の公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第 3418250 号、同第 3660304 号の明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第 3796669 号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第 3914511 号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第 4001140 号、同第 4087376 号、同第 4089802 号の明細書にみられる尿素-ホルムアルデヒド系または尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第 4025445 号明細書にみられるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭 36-9163 号、同 51-9079 号の公報にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第 930422 号、米国特許第 3111407 号明細書にみられるスプレードライニング法、英国特許第 952807 号、同第 967074 号の明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

#### [0199]

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれら

の混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に、上記のバインダーポリマーに導入可能なエチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を有する化合物を導入してもよい。

#### [0200]

上記のマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

#### [0201]

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散、または溶かして塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

本発明の画像記録層は、同一または異なる上記各成分を同一または異なる溶剤に分散、または溶かした塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して形成することも可能である。

#### [0202]

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲内で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

#### [0203]

<支持体>

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状物であればよい。例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上述した金属がラミネートされまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム板が挙げられる。中でも、寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。

#### 〔0204〕

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

#### 〔0205〕

支持体の厚さは0.1～0.6mmであるのが好ましく、0.15～0.4mmであるのがより好ましく、0.2～0.3mmであるのが更に好ましい。

#### 〔0206〕

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化处理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上および画像記録層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化处理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

#### 〔0207〕

アルミニウム板表面の粗面化处理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化处理、電気化学的粗面化处理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化处理）、化学的

粗面化处理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化处理）が挙げられる。

機械的粗面化处理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。

電気化学的粗面化处理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流または直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

[0208]

粗面化处理されたアルミニウム板は、必要に応じて、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液を用いてアルカリエッチング処理を施され、更に、中和処理された後、所望により、耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施される。

[0209]

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成させる種々の電解質の使用が可能である。一般的には、硫酸、塩酸、シュウ酸、クロム酸またはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1～80質量%溶液、液温5～70℃、電流密度5～60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0～5.0 g/m<sup>2</sup>であるのが好ましく、1.5～4.0 g/m<sup>2</sup>であるのがより好ましい。この範囲内で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

[0210]

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままでよいが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号や特開2001-322365号の公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、および親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化处理などを適宜選択して行うことができる。

[0211]

親水化处理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、

同第3, 280, 734号および同第3, 902, 734号の明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸漬処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3, 276, 868号、同第4, 153, 461号および同第4, 689, 272号の明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられる。

#### [0212]

本発明の支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが望ましい。親水層としては、特開2001-199175号公報に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層や、特開2002-79772号公報に記載の、有機親水性ポリマーを架橋あるいは疑似架橋することにより得られる有機親水性マトリックスを有する親水層や、ポリアルコキシシラン、チタネート、ジルコネートまたはアルミネートの加水分解、縮合反応からなるゾルーゲル変換により得られる無機親水性マトリックスを有する親水層、あるいは、金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜からなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

#### [0213]

また、本発明の支持体としてポリエステルフィルム等を用いる場合には、支持体の親水性層側または反対側、あるいは両側に、帯電防止層を設けるのが好ましい。帯電防止層を支持体と親水性層との間に設けた場合には、親水性層との密着性向上にも寄与する。帯電防止層としては、特開2002-79772号公報に記載の、金属酸化物微粒子やマトリ剤を分散したポリマー層等が使用できる。

#### [0214]

支持体は、中心線平均粗さが0.10~1.2 $\mu$ mであるのが好ましい。この範囲内で、画像記録層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

また、支持体の色濃度としては、反射濃度値として0.15~0.65であるのが好ましい。この範囲内で、画像露光時のハレーション防止による良好な画像形成性と現像後の



良好な検版性が得られる。

[0215]

#### <バックコート層>

支持体に表面処理を施した後または下塗層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコートを設けることができる。

バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

[0216]

#### <保護層>

本発明の平版印刷方法に用いられる本発明の平版印刷版原版においては、露光による画像形成は酸素の影響を受けにくい態様となっているため、酸素遮断を目的とする保護層は必ずしも必要ではないが、画像記録層における傷等の発生防止、高照度レーザー露光時のアブレーション防止や、画像強度をより高めるための酸素遮断のために、必要に応じて、画像記録層の上に保護層を設けることができる。

本発明においては、通常、露光を大気中で行うが、保護層は、画像記録層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素、塩基性物質等の低分子化合物の画像記録層への混入を防止し、大気中での露光による画像形成反応の阻害を防止する。したがって、保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いられる光の透過性が良好で、画像記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の機上現像処理工程で容易に除去することができるものであるのが好ましい。このような特性を有する保護層については、以前より種々検討がなされており、例えば、米国特許第3、458、311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

[0217]

保護層に用いられる材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れる水溶性高分子化合物が挙げられる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セル

ロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸等の水溶性ポリマーが挙げられる。

中でも、ポリビニルアルコール（PVA）を主成分として用いると、酸素遮断性、現像除去性等の基本的な特性に対して最も良好な結果を与える。ポリビニルアルコールは、保護層に必要な酸素遮断性と水溶性を与えるための未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテルまたはアセタールで置換されていてもよく、一部が他の共重合成分を有していてもよい。

#### [0218]

ポリビニルアルコールの具体例としては、71～100モル%加水分解された重合度300～2400の範囲内のものが好適に挙げられる。具体的には、例えば、(株)クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8が挙げられる。

#### [0219]

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用等）、塗布量等は、酸素遮断性および現像除去性のほか、カブリ性、密着性、耐傷性等を考慮して適宜選択される。一般には、PVAの加水分解率が高いほど（すなわち、保護層中の未置換ビニルアルコール単位含有率が高いほど）、また、膜厚が厚いほど、酸素遮断性が高くなり、感度の点で好ましい。また、製造時および保存時における不要な重合反応および画像露光時における不要なカブリや画線の太り等を防止するためには、酸素透過性が高くなり過ぎないことが好ましい。従って、25℃、1気圧下における酸素透過性Aが $0.2 \leq A \leq 20$  (cc/m<sup>2</sup>・day)であることが好ましい。

#### [0220]

保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を（共）重合体に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を（共）重合体に対して数質量%添加すること

ができる。

〔0221〕

また、保護層の画像部との密着性、耐傷性等も平版印刷版原版の取り扱い上、極めて重要である。すなわち、水溶性高分子化合物を含有するため親水性である保護層を、親油性である画像記録層に積層すると、接着力不足による保護層のはく離が生じやすく、はく離部分において、酸素による重合阻害に起因する膜硬化不良等の欠陥を引き起こすことがある。

〔0222〕

これに対して、画像記録層と保護層との間の接着性を改良すべく、種々の提案がなされている。例えば、特開昭49-70702号公報および英国特許出願公開第1303578号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルション、水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体等を20～60質量%混合させ、画像記録層上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明においては、これらの公知の技術をいずれも用いることができる。

〔0223〕

更に、保護層には、他の機能を付与することもできる。例えば、露光に用いられる光の透過性に優れ、かつ、それ以外の波長の光を効率よく吸収しうる、着色剤（例えば、水溶性染料）の添加により、感度低下を引き起こすことなく、セーフライト適性を向上させることができる。

〔0224〕

保護層の膜厚は、0.1～5 $\mu$ mが適当であり、特に0.2～2 $\mu$ mが好適である。

保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

〔実施例〕

〔0225〕

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔0226〕

1. 支持体の作製

Al : 99.5質量%以上、Fe : 0.30質量%、Si : 0.10質量%、Ti : 0

． 02質量％、Cu：0.013質量％を含有し、残部は不可避不純物のJIS A1050アルミニウム合金の溶湯に清浄化処理を施し、鑄造した。清浄化処理としては、溶湯中の水素等の不要なガスを除去するために脱ガス処理し、更に、セラミックチューブフィルタ処理を行った。鑄造法はDC鑄造法で行った。凝固した板厚500mmの鑄塊の表面を10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。ついで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中、500℃で60秒間、中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、厚さ0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均粗さ $R_a$ を $0.2\mu\text{m}$ に制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。得られたアルミニウム板を、以下に示す表面処理に供した。

上記アルミニウム板の表面の圧延油を除去するため、10質量％アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃で30秒間、脱脂処理を施した後、毛径0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径 $25\mu\text{m}$ のパミスー水懸濁液（比重 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ ）を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45℃の25質量％水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに60℃で20質量％硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 $3\text{g}/\text{m}^2$ であった。

#### [0227]

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量％水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量％含む）、液温50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1：1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で $30\text{A}/\text{dm}^2$ 、補助陽極には電源から流れる電流の5％を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量 $175\text{C}/\text{dm}^2$ であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

#### [0228]

次に、塩酸0.5質量％水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量％含む）、液温50℃の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量 $50\text{C}/\text{dm}^2$ の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

この板を15質量%硫酸（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）を電解液として電流密度15 A/dm<sup>2</sup>で2.5 g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム2.5質量%水溶液にて30℃で10秒処理した。この基板の中心線平均粗さ（R<sub>a</sub>）を直径2 μmの針を用いて測定したところ、0.51 μmであった。

[0229]

## 2. 平版印刷版原版の作製

### 2-1. 平版印刷版原版（1）（フォトポリマー版材）の作製

上記支持体上に、下記組成の下塗層塗布液（1）を用い、下記の手順によりゾルゲル法の液状組成物（ゾル液）を調製した。次いで、このゾル液をメタノール/エチレングリコール=20/1（質量比）で0.5質量%になるように希釈して基板にホイラー塗布し、100℃1分乾燥させた。その時の塗布量は5 mg/m<sup>2</sup>であった。この塗布量は、ケイ光X線分析法によりSi元素量を求め、それを塗布量とした。

[0230]

#### <下塗層塗布液（1）>

Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	50 g
3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン	20 g
85質量%リン酸水溶液	18 g
イオン交換水	20 g
メタノール	150 g

[0231]

#### <ゾル液の調製>

ビーカーに下塗層塗布液（1）組成物を秤量し、25℃で20分間攪拌した。その溶液を三口フラスコに移し、還流冷却器を取り付け、三口フラスコを室温のオイルバスに浸した。三口フラスコの内容物をマグネティックスターラーで攪拌しながら、30分間で50℃まで上昇させた。浴温を50℃に保ったまま、更に1時間反応させ液組成物（ゾル液）を得た。

[0232]

次に、下記組成の画像記録層塗布液（1）を乾燥塗布質量が1.5 g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させ、画像記録層を形成した。この上に下記組成よりなる保護層塗布液（1）を、乾燥塗布質量が2.5 g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、120℃

で1分間乾燥して平版印刷版原版（1）を得た。

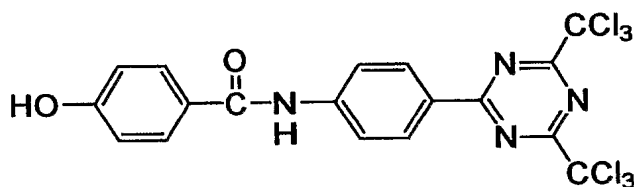
[0233]

<画像記録層塗布液（1）>

テトラメチロールメタンテトラアクリレート	20 g
下記バインダーポリマー（1）（平均分子量5万）	30 g
下記重合開始剤（1）	1 g
ε-フタロシアニン／バインダーポリマー（1）分散物	2 g
フッ素系ノニオン界面活性剤メガファックF177 （大日本インキ化学工業（株）製）	0.5 g
クペロンAL（ニトロソ化合物、和光純薬工業（株）製）	0.2 g
メチルエチルケトン	200 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	200 g

[0234]

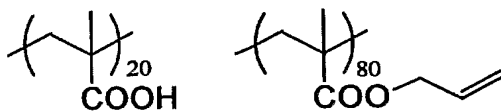
[化27]



重合開始剤（1）

[0235]

[化28]



バインダーポリマー（1）

[0236]

<保護層塗布液（1）>

ポリビニルアルコール（ケン化度95モル%、重合度800）	40 g
------------------------------	------

ポリビニルピロリドン (分子量5万)	5 g
ポリ (ビニルピロリドン/酢酸ビニル (1/1)) 分子量7万	5 g
水	950 g

[0237]

## 2-2. 平版印刷版原版 (2) (機上現像版材) の作製

上記支持体上に、下記組成の下塗層塗布液 (2) を、液量  $7.5 \text{ ml/m}^2$  となるバーを用いて塗布した後、 $80^\circ\text{C}$ 、10秒でオープン乾燥した。下記組成の画像記録層塗布液 (2) をバー塗布した後、 $70^\circ\text{C}$ 、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量  $1.0 \text{ g/m}^2$  の画像記録層を形成し、この上に上記組成よりなる保護層塗布液 (1) を、乾燥塗布質量が  $0.5 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で1分間乾燥して平版印刷版原版 (2) を得た。

[0238]

## &lt;下塗層塗布液 (2) &gt;

・水	300 g
・メタノール	2700 g
・下記の化合物 (D) - 1	1.45 g

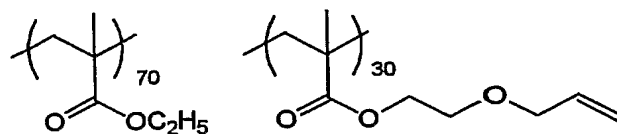
[0239]

## &lt;画像記録層塗布液 (2) &gt;

・上記重合開始剤 (1)	0.2 g
・下記バインダーポリマー (2) (平均分子量8万)	6.0 g
・重合性化合物	12.4 g
イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート (東亜合成 (株) 製M-315)	
・ロイコクリスタルバイオレット	3.0 g
・熱重合禁止剤	0.1 g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩	
・テトラエチルアンモニウムクロリド	0.1 g
・下記のフッ素系界面活性剤 (1)	0.1 g
・メチルエチルケトン	70.0 g

[0240]

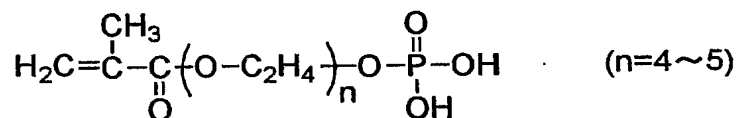
[化29]



バインダーポリマー (2)

[0241]

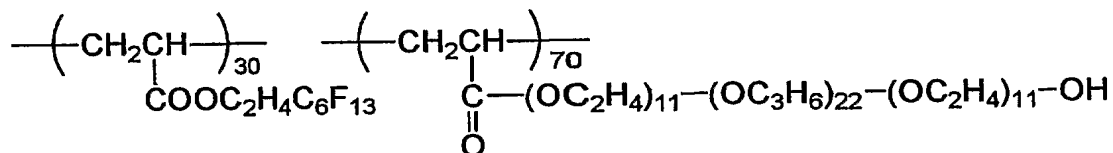
[化30]



化合物C-1

[0242]

[化31]



フッ素系界面活性剤 (1)

[0243]

2-3. 平版印刷版原版 (3) (マイクロカプセル型機上現像版材) の作製  
 上記画像記録層塗布液 (2) を下記組成の画像記録層塗布液 (3) に変更した以外は、  
 平版印刷版原版 (2) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (3) を得た。

[0244]

&lt;画像記録層塗布液 (3)&gt;

- |  |        |
|--|--------|
| ・ 上記重合開始剤 (1)                          | 0. 2 g |
| ・ 上記バインダーポリマー (2) (平均分子量 8 万)          | 3. 0 g |
| ・ 重合性化合物                               | 6. 2 g |
| イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート (東亜合成 (株) 製M-315) |        |
| ・ ロイコクリスタルバイオレット                       | 3. 0 g |



・熱重合禁止剤	0. 1 g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩	
・テトラエチルアンモニウムクロリド	0. 1 g
・上記のフッ素系界面活性剤 (1)	0. 1 g
・下記のマイクロカプセル (1) (固形分換算で)	10. 0 g
・メチルエチルケトン	35. 0 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	35. 0 g
・水	10. 0 g

[0245]

(マイクロカプセル (1) の合成)

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体 (三井武田ケミカル(株)製、タケネートD-110N) 10 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬(株)製、SR444) 3. 15 g、3-(N, N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン (山本化成(株)製ODB) 1 g、およびパイオニンA-41C (竹本油脂(株)製) 0. 1 gを酢酸エチル17 gに溶解した。水相成分としてPVA-205の4質量%水溶液40 gを調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12000 rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25 gに添加し、室温で30分攪拌後、40℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液 (1) の固形分濃度を、20質量%になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は0. 25 $\mu$ mであった。

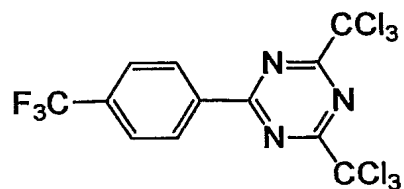
[0246]

2-4. 平版印刷版原版 (4) (機上現像版材、開始剤変更) の作製

平版印刷版原版 (2) の作製に用いた重合開始剤 (1) を下記重合開始剤 (2) に変更した以外は、平版印刷版原版 (2) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (4) を得た。

[0247]

[化32]



重合開始剤 (2)

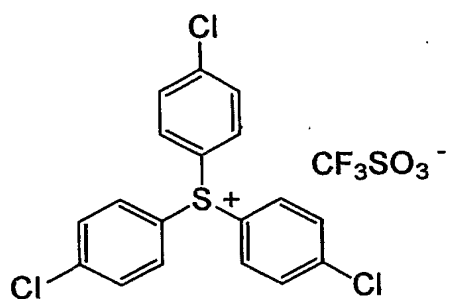
[0248]

2-5. 平版印刷版原版 (5) ~ (7) (機上現像版材、開始剤変更) の作製

画像記録層塗布液 (2) の重合開始剤 (1) を下記重合開始剤 (3) および (4) に変更し、下記増感色素 (1) 0.5 g を各々添加した以外は、平版印刷版原版 (2) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (5) および (6) を得た。また、画像記録層塗布液 (2) の重合開始剤 (1) を下記重合開始剤 (3) に変更し、さらに下記増感色素 (2) を 0.5 g 添加した以外は、平版印刷版原版 (2) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (7) を得た。

[0249]

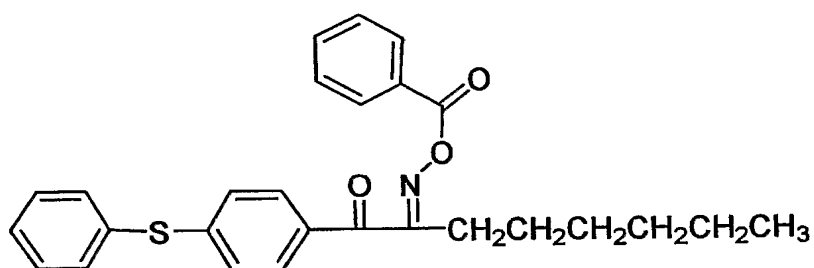
[化 3 3]



重合開始剤 (3)

[0 2 5 0]

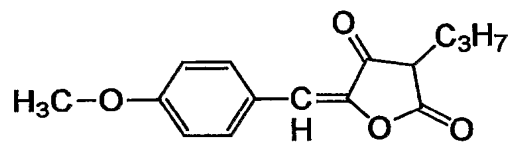
[化 3 4]



重合開始剤 (4)

[0 2 5 1]

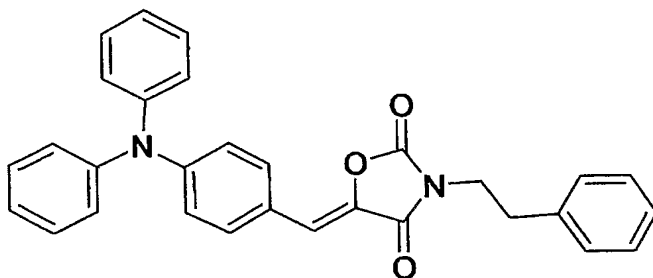
[化 3 5]



増感色素 (1)

[0 2 5 2]

〔化 3 6〕



増感色素 (2)

〔0 2 5 3〕

2-6. 平版印刷版原版 (8) および (9) (保護層なし) の作製

上記平版印刷版原版 (1) および (2) の作製において、画像記録層の上に保護層を塗布する前の平版印刷版原版を、それぞれ平版印刷版原版 (8) および (9) とした。

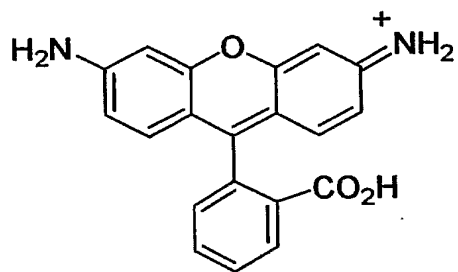
〔0 2 5 4〕

2-7. 平版印刷版原版 (10) (比較例用) の作製

平版印刷版原版 (5) に用いた増感色素 (1) を下記増感色素 (3) に変更した以外は、平版印刷版原版 (5) の作製と同様にして、平版印刷版原版 (10) を得た。

〔0 2 5 5〕

〔化 3 7〕



増感色素 (3)

〔0 2 5 6〕

## 〔実施例 1 ～ 9〕

上記のように作製した平版印刷版原版（1）～（9）を用いて、画像形成および印刷を行い、感度、細線再現性および白灯安全性について評価した。以下に用いた露光方法、現像方法、印刷方法および評価方法を示す。また、各実施例で用いた平版印刷版原版および評価結果を表 1 に示す。

〔0 2 5 7〕

## 〔実施例 1 0 および 1 1〕

1 画素描画時間を表 1 記載のように、それぞれ変更した以外は、実施例 1 および 2 と同様にして露光および印刷を行った。結果を表 1 に示す。

〔0 2 5 8〕

## 〔実施例 1 2〕

平版印刷版原版（2）を用いて、実施例 4 の露光方法において、レーザーおよび 1 画素描画時間を表 1 記載のように変更した以外は、実施例 4 と同様にして露光および印刷を行った。結果を表 1 に示す。

〔0 2 5 9〕

## 〔比較例 1 および 2〕

1 画素描画時間を表 1 記載のように変更した以外は、実施例 2 と同様にして露光および印刷評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔0 2 6 0〕

## 〔比較例 3〕

平版印刷版原版（1 0）を用いて、4 8 8 n m A r レーザーに変更し、1 画素描画時間を表 1 記載のように変更した以外は、実施例 2 と同様にして露光および印刷評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔0 2 6 1〕

## （1）露光方法

<実施例 1 ～ 3 および 5 ～ 1 1、比較例 1 ～ 2>

平版印刷版原版を図 6 に示す DMD 空間変調素子を用いた光学系からなる露光ヘッドを使用して、3 7 5 n m または 4 0 5 n m（実施例 7）半導体レーザーにて、出力 2 m W、周長 9 0 0 m m の外面ドラム、ドラム回転数 8 0 0 r p m、解像度 2 4 0 0 d p i の条件で露光した。1 画素描画時間は表 1 に示したとおりである。

[0262]

&lt;実施例4および12、比較例3&gt;

平版印刷版原版を図4に示すYAG発振モードロック固体レーザーの4倍波である266nm（実施例4）、355nm（実施例12）または488nm（比較例3）レーザー、出力100mW、スピンドルミラー30000rpm、インナードラム方式、解像度2400dpiの条件で露光した。1画素描画時間は表1に示したとおりである。

[0263]

## (2) 現像処理

平版印刷版原版（1）および（8）は、DP-4現像液（富士写真フイルム（株）製）を水で18倍に希釈し30℃で、15秒間浸漬して行った。次にGU-7（富士写真フイルム（株）製）ガム液を水で2倍に希釈し版面を処理した。

平版印刷版原版（2）～（7）、（9）および（10）は、下記印刷方法に記載のとおり、露光済み原版を現像処理することなく機上現像を行った。

[0264]

## (3) 印刷方法

平版印刷版原版（1）および（8）は現像処理を行った後に、ハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mに取り付け、湿し水（EU-3（富士写真フイルム（株）製エッチ液）／水／イソプロピルアルコール＝1／89／10（容量比））とTRANS-G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業社製）とを用い、毎時6000枚の印刷速度で印刷を行った。

[0265]

平版印刷版原版（2）～（7）、（9）および（10）は、得られた露光済み原版を現像処理することなく、各々、ハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mのシリンダーに取り付け、湿し水（EU-3（富士写真フイルム（株）製エッチ液）／水／イソプロピルアルコール＝1／89／10（容量比））とTRANS-G（N）墨インキ（大日本インキ化学工業社製）とを用い、湿し水とインキを供給した後、毎時6000枚の印刷速度で印刷を100枚行った。印刷機上で画像記録層の未露光部の除去が完了し、非画像部にインキ汚れない印刷物が得られた。

[0266]

## (4) 平版印刷版原版の評価

&lt;感度&gt;

100枚印刷を行って、非画像部にインキ汚れがない印刷物が得られたことを確認した後、続けて500枚の印刷を行った。合計600枚目の印刷物において、画像部のインキ濃度にムラがない露光量を感度として計測した。

[0267]

<細線再現性>

上記の感度評価で決定した露光量で露光した平版印刷版原版について、上述したように、100枚印刷して非画像部にインキ汚れがない印刷物が得られたことを確認した後、続けて500枚の印刷を行った。合計600枚目の印刷物の細線チャート（10、12、14、16、18、20、25、30、35、40、60、80、100および200 $\mu$ mの細線を露光したチャート）を25倍のルーペで観察し、途切れることなくインキで再現された細線幅により、細線再現性を評価した。

[0268]

<白灯安全性>

露光されていない平版印刷版原版を、白色蛍光灯下に置き、平版印刷版原版の表面で400luxの光量になる条件下に設置し、曝光を行った。これら白灯下に曝した平版印刷版原版を、現像処理が必要なものは現像処理を行った後、上記同様、ハイデルベルグ社製印刷機SORMのシリンダーに取り付け、100枚の印刷を行った後、インキ汚れが生じない白色蛍光灯下での曝光時間を計測した。この時間が長いほど、白灯安全性が良好であるといえる。

[0269]

[表1]

表 1

	平版 印刷版 原版	OC層	光源	画素滞留 時間	開始剤 吸収極大 $\lambda_{max}$ [nm]	感度 [mJ/cm <sup>2</sup> ]	細線 再現性 [ $\mu$ m]	白灯 安全性 [min]
実施例 1	(1)	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	360	0.05	10	180
実施例 2	(2)	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	360	0.07	10	180
実施例 3	(3)	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	360	0.07	12	180
実施例 4	(4)	あり	266nm レーザー	0.02 $\mu$ 秒	267	0.05	10	150
実施例 5	(5)	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	375	0.15	12	240
実施例 6	(6)	あり	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	375	0.15	12	240
実施例 7	(7)	あり	405nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	405	0.20	12	240
実施例 8	(8)	なし	375nm 半導体レーザー	0.9 $\mu$ 秒	360	0.25	12	240
実施例 9	(9)	なし	375nm 半導体レーザー	100 $\mu$ 秒	360	0.08	12	150
実施例 10	(1)	あり	375nm 半導体レーザー	100 $\mu$ 秒	360	0.08	12	150
実施例 11	(2)	あり	375nm 半導体レーザー	1 ミリ秒	360	0.10	12	120
実施例 12	(2)	あり	355nm レーザー	0.1 $\mu$ 秒	360	0.10	12	150
比較例 1	(2)	あり	375nm 半導体レーザー	2 ミリ秒	360	1.00	20	240
比較例 2	(2)	あり	375nm 半導体レーザー	1 秒	360	1.50	40	240
比較例 3	(10)	あり	488nm レーザー	1 秒	510	20	40	5

[0270]

上記の結果から明らかなように、本発明の画像形成方法および平版印刷方法（実施例 1～12）は、高感度と白灯安全性が両立し、良好な細線再現性の高画質である。

[0271]

[実施例 13]

上記支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液（4）をバー塗布した後、70℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g/m<sup>2</sup> の画像記録層を形成し、この上に前記の保護層塗布液（1）を、乾燥塗布質量が 0.5 g/m<sup>2</sup> となるように塗布し、120℃で1分間乾燥して平版印刷版原版（13）を得た。

[0272]

画像記録層塗布液（4）

- ・ 上記重合開始剤（1） 0.2 g
- ・ 上記バインダーポリマー（2）（平均分子量 8 万） 6.0 g



- ・重合性化合物 12.4 g  
イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート  
(東亜合成(株)製、M-315)
- ・上記化合物(D)-1 1.5 g
- ・ロイコクリスタルバイオレット 3.0 g
- ・熱重合禁止剤 0.1 g  
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩
- ・テトラエチルアンモニウムクロリド 0.1 g
- ・上記のフッ素系界面活性剤(1) 0.1 g
- ・メチルエチルケトン 70.0 g

[0273]

## [実施例14]

実施例13で用いた支持体上に、前記の下塗層塗布液(1)を、液量 $7.5\text{ ml/m}^2$ となるバーを用いて塗布した後、 $80^\circ\text{C}$ 、10秒でオープン乾燥した。次に、実施例13記載の画像記録層塗布液(4)から化合物(D)-1を除いた他は、実施例13記載の方法と同様にして、画像記録層および保護層を設け、平版印刷版原版(14)を得た。

[0274]

## [実施例15～18]

実施例14において、化合物(D)-1を表2に示す下塗層含有化合物に代えた他は、実施例14と同様にして、平版印刷版原版(15)～(18)を得た。

[0275]

[表 2]

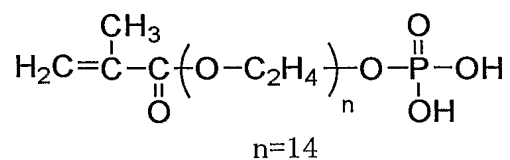
表 2 実施例 15～18

実施例	下塗層含有化合物	共重合組成 (モル比)	質量平均分子量
実施例 15	化合物 (D-2)	—	—
実施例 16	例示化合物 4	x/y=70/30	30000
実施例 17	例示化合物 25	x/y/z=30/50/20	25000
実施例 18	例示化合物 33	x/y/z=40/40/20	15000

[0276]

[化 38]

化合物 (D) - 2



[0277]

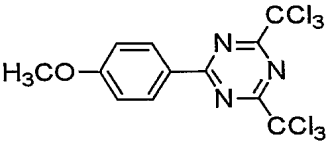
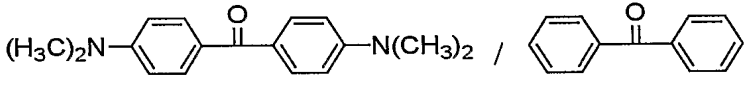
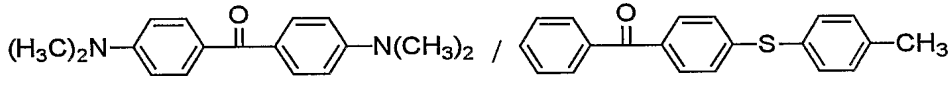
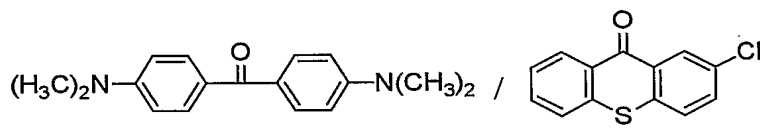
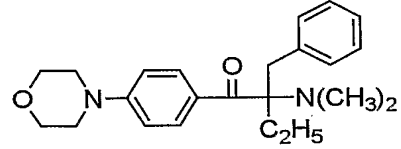
[実施例 19～23]

実施例 13 において、重合開始剤 (1) を表 3 に示す化合物に代えた他は、実施例 13 と同様にして、平版印刷版原版 (19) ～ (23) を得た。

[0278]

〔表 3〕

表 3 実施例 19～23

実施例	重合開始剤	塗布液添加量
実施例 19		0.2g
実施例 20		0.1g/ 0.1g
実施例 21		0.1g/ 0.1g
実施例 22		0.1g/ 0.2g
実施例 23		0.2g

〔0279〕

〔実施例 24〕

実施例 13 で用いた支持体上に、実施例 14 記載と同様の下塗層を設け、次に、下記組成の画像記録層塗布液 (5) をバー塗布した後、70℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g/m<sup>2</sup> の画像記録層を形成し、この上に上記の保護層塗布液 (1) を、乾燥塗布質量が 0.5 g/m<sup>2</sup> となるように塗布し、120℃で1分間乾燥して平版印刷版原版 (24) を得た。

[0280]

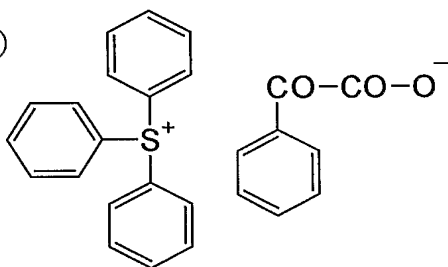
## 画像記録層塗布液 (5)

- ・下記重合開始剤 (5) 0.2 g
- ・上記バインダーポリマー (1) (平均分子量8万) 6.0 g
- ・重合性化合物 12.4 g  
 イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート  
 (東亜合成 (株) 製、M-315)
- ・前記増感色素 (1) 1.0 g
- ・ロイコクリスタルバイオレット 3.0 g
- ・熱重合禁止剤 0.1 g  
 N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩
- ・テトラエチルアンモニウムクロリド 0.1 g
- ・前記のフッ素系界面活性剤 (1) 0.1 g
- ・メチルエチルケトン 70.0 g

[0281]

[化39]

重合開始剤 (5)



[0282]

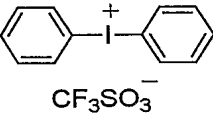
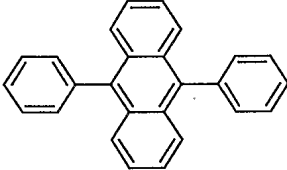
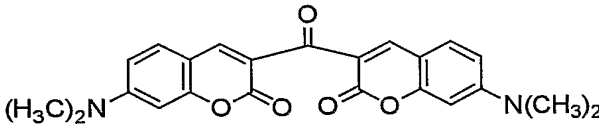
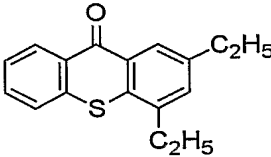
[実施例25～27]

実施例24記載の重合開始剤 (5) および増感色素 (1) の組み合わせを表4に示す化合物の組み合わせに代えた他は、実施例24と同様にして、平版印刷版原版 (25) ～ (27) を得た。

[0283]

〔表 4〕

表 4 実施例 25～27

実施例	重合開始剤	増感色素
実施例 25		
実施例 26	重合開始剤 (5)	
実施例 27	重合開始剤 (4)	

〔0284〕

〔実施例 28〕

実施例 14 で用いた画像記録層塗布液 (4) を下記組成の画像記録層塗布液 (6) に変更した以外は、実施例 14 と同様にして、平版印刷版原版 (28) を得た。

〔0285〕

画像記録層塗布液 (6)

- |                               |        |
|-------------------------------|--------|
| ・ 上記重合開始剤 (1)                 | 0. 2 g |
| ・ 上記バインダーポリマー (2) (平均分子量 8 万) | 3. 0 g |
| ・ 重合性化合物                      | 6. 2 g |
| イソシアヌール酸 EO 変性 トリアクリレート       |        |
| (東亜合成 (株) 製、M-315)            |        |
| ・ 上記化合物 (D) - 1               | 1. 5 g |
| ・ ロイコクリスタルバイオレット              | 3. 0 g |
| ・ 熱重合禁止剤                      | 0. 1 g |

N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩

・テトラエチルアンモニウムクロリド	0.1 g
・上記のフッ素系界面活性剤 (1)	0.1 g
・上記のマイクロカプセル (1) (固形分換算で)	10.0 g
・メチルエチルケトン	35.0 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	35.0 g
・水	10.0 g

[0286]

[比較例4]

実施例13記載の画像記録層塗布液(4)から化合物(D)-1を除いた他は、実施例13記載と同様にして、平版印刷版原版(29)を得た。

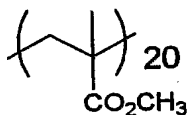
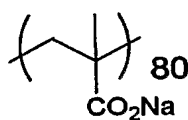
[0287]

[比較例5~6]

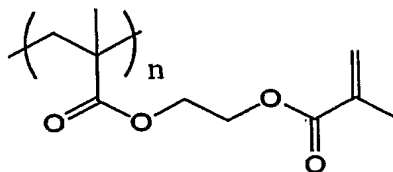
実施例16記載の下塗層含有化合物4の代わりに、比較例5では重合性基を有さない下記化合物P-1を、比較例6では支持体吸着性基を有さない化合物P-2を用いた以外は実施例16と同様にして、それぞれ平版印刷版原版(30)と(31)を得た。

[0288]

[化40]



P-1 (重量平均分子量25000)



P-2 (重量平均分子量15000)

[0289]

[露光および印刷/機上現像性、耐刷性、汚れにくさの評価]

得られた平版印刷版原版(13)~(31)を375nm半導体レーザーにて、出力2mW、周長900mmの外周ドラム、ドラム回転数800rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。得られた露光済み原版を現像処理することなく、ハイデルベルグ社製

印刷機SOR-Mのシリンダーに取り付けた。湿し水（EU-3（富士写真フイルム（株）製エッチ液）／水／イソプロピルアルコール＝1／89／10（容量比））とTRANSG（N）墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）とを用い、湿し水とインキを供給した後、毎時6000枚の印刷速度で印刷を行った。

〔0290〕

印刷機上で画像記録層の未露光部の除去が完了し、印刷用紙にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。

〔0291〕

機上現像が完了した後、更に印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗しインキ受容性が低下するため、印刷用紙におけるインキ濃度が低下した。インキ濃度（反射濃度）が印刷開始時よりも0.1低下したときの印刷枚数を耐刷性として評価した。耐刷性評価の過程でいずれの版の場合も地汚れは生じなかった。

〔0292〕

上記機上現像性および耐刷性の評価結果を表5に示す。

〔0293〕

〔表 5〕

表 5 評価結果

	平版印刷版原版	機上現像枚数 (枚)	耐刷枚数 (枚)
実施例 1 3	( 1 3 )	30	20000
実施例 1 4	( 1 4 )	35	25000
実施例 1 5	( 1 5 )	25	20000
実施例 1 6	( 1 6 )	30	30000
実施例 1 7	( 1 7 )	30	25000
実施例 1 8	( 1 8 )	40	35000
実施例 1 9	( 1 9 )	25	20000
実施例 2 0	( 2 0 )	25	25000
実施例 2 1	( 2 1 )	40	30000
実施例 2 2	( 2 2 )	35	25000
実施例 2 3	( 2 3 )	35	35000
実施例 2 4	( 2 4 )	25	20000
実施例 2 5	( 2 5 )	30	25000
実施例 2 6	( 2 6 )	45	40000
実施例 2 7	( 2 7 )	35	30000
実施例 2 8	( 2 8 )	25	20000
比較例 4	( 2 9 )	150	8000
比較例 5	( 3 0 )	30	1000
比較例 6	( 3 1 )	200	5000

〔0 2 9 4〕

表 5 から明らかなように、本発明の平版印刷版原版（実施例 1 3 ～ 2 8）を用いた本発明の平版印刷方法によれば、従来の平版印刷版原版を用いた場合（比較例 4 ～ 6）に比べて、機上現像性および耐刷性が極めて優れたものになることが分かる。また、印刷過程で



地汚れの発生がなかったことから、汚れにくさも優れていることが分かる。

〔0295〕

〔実施例29～34、比較例7～8〕

〔0296〕

上記支持体上に、下記表6に示された組成の画像記録層塗布液をバー塗布した後、100℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0 g/m<sup>2</sup>の画像記録層を形成し、この上に前記の保護層塗布液（1）を、乾燥塗布量が0.5 g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、125℃、75秒でオープン乾燥して平版印刷版原版を得た。

[0297]

[表6]

表6 画像記録層塗布液

	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	比較例 7	比較例 8
重合開始剤 (1)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
バインダーポリマー (2)	3.0			0.39			6.0	0.79
イソシアヌール酸E O変性トリアクリレート (新中村化学工業(株)製、NK エステル M-315)	12.4	12.4	12.4	1.94	1.94	1.94	12.4	1.94
ロイコクリスタルバイオレット	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
熱重合禁止剤 N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン アルミニウム塩	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
フッ素系界面活性剤 (1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
マイクロカプセル (1) (15 質量%水溶液)					67	67		13.1
表面親油性官能基含有無機微粒子 MEK-STシリカゾル (30 質量%メチルエチルケトン溶液) (日産化学工業(株)製、粒径10~20nm)	10	20		1.3	2.63			
表面重合性官能基含有無機微粒子 R722 (シリカと2-プロペン酸2-メチル、3-(トリメ トキシシリル)プロピルエステル反応物) (日本アエロジル(株)製、粒径10~20nm)			6.0			0.79		
メチルエチルケトン	63	56	70	4.5	2.66	5.4	70	5.4
プロピレングリコールモノメチルエーテル				42.7	42.7	42.7		42.7
水				12.1	12.1	12.1		12.1

〔0298〕

得られた平版印刷版原版を、印刷機を（株）小森コーポレーション製印刷機スプリント25、毎時8000枚の印刷速度に代えた以外は、実施例13～28の場合と同様にして露光、印刷し、機上現像性と耐刷性を評価した。これらの評価結果を表7に示す。

〔0299〕

〔表7〕

表7 評価結果

	機上現像枚数 (枚)	耐刷枚数 (枚)
実施例29	30	6000
実施例30	40	8000
実施例31	50	10000
実施例32	25	5000
実施例33	40	8000
実施例34	35	9000
比較例6	100	8000
比較例7	80	7000

〔0300〕

表7から明らかなように、本発明の平版印刷版原版（実施例29～34）を用いた本発明の平版印刷方法によれば、従来の平版印刷版原版を用いた場合（比較例7～8）に比べて、耐刷性を保持しつつ機上現像性も優れたものになることがわかる。

〔0301〕

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2004年3月24日出願の日本特許出願（特願2004-86216）、2004年3月24日出願の日本特許出願（特願2004-86217）、及び2004年3月24日出願の日本特許出願（特願2004-89828）、に基づくものであり、

その内容はここに参照として取り込まれる。

## 請 求 の 範 囲

## 〔請求項1〕

支持体上に、(A) 重合開始剤、(B) 重合性化合物、および(C) バインダーポリマーを含有し、波長250nm～420nmの範囲に感光性がある画像記録層を有する平版印刷版原版を、波長250nm～420nmの範囲の光を放射するレーザー光を用いて、1画素描画時間が1ミリ秒以下で露光することを特徴とする画像形成方法。

## 〔請求項2〕

上記レーザー光波長が405nm、375nm、365nm、355nmおよび266nmから選ばれるいずれかの波長であることを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。

## 〔請求項3〕

DMDまたはGLV変調素子と波長405nmまたは375nm半導体レーザーとからなる光学系を用いて露光することを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。

## 〔請求項4〕

レーザー光波長が365nm、355nmおよび266nmから選ばれるいずれかの波長であり、インナードラム方式で露光することを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。

## 〔請求項5〕

支持体上に、(A) 重合開始剤および(B) 重合性化合物を含有し、波長250nm～420nmの範囲に感光性があり、かつ、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層を有し、少なくとも画像記録層またはその他の層に、重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物(D)を含む平版印刷版原版。

## 〔請求項6〕

重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物(D)が、(a1) 重合性基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位と(a2) 支持体吸着性基を少なくとも1つ含有する繰り返し単位とを有する共重合体(E)であることを特徴とする請求項5記載の平版印刷版原版。

## 〔請求項7〕

前記化合物(D)または共重合体(E)が、親水性付与基を有することを特徴とする請求項5または請求項6記載の平版印刷版原版。

## 〔請求項8〕

重合開始剤がオニウムイオンを有する化合物であることを特徴とする請求項5から請求

項 7 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

〔請求項 9〕

支持体上に、(A) 重合開始剤、(B) 重合性化合物、および (F) フィラーを含有し、印刷インキおよび／または湿し水により除去可能な画像記録層を有する波長 250～420 nm の範囲の光を放射する光源で画像記録可能な平版印刷版原版。

〔請求項 10〕

前記フィラーが表面に親油性基を有することを特徴とする請求項 9 記載の平版印刷版原版。

〔請求項 11〕

前記フィラーが表面に重合性官能基を有することを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の平版印刷版原版。

〔請求項 12〕

請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の画像形成方法によって得られた露光済み平版印刷版原版に、現像液による現像を施すか、または該平版印刷版原版に印刷インキおよび／または湿し水を供給して行う機上現像を施したのち、印刷することを含む平版印刷方法。

〔請求項 13〕

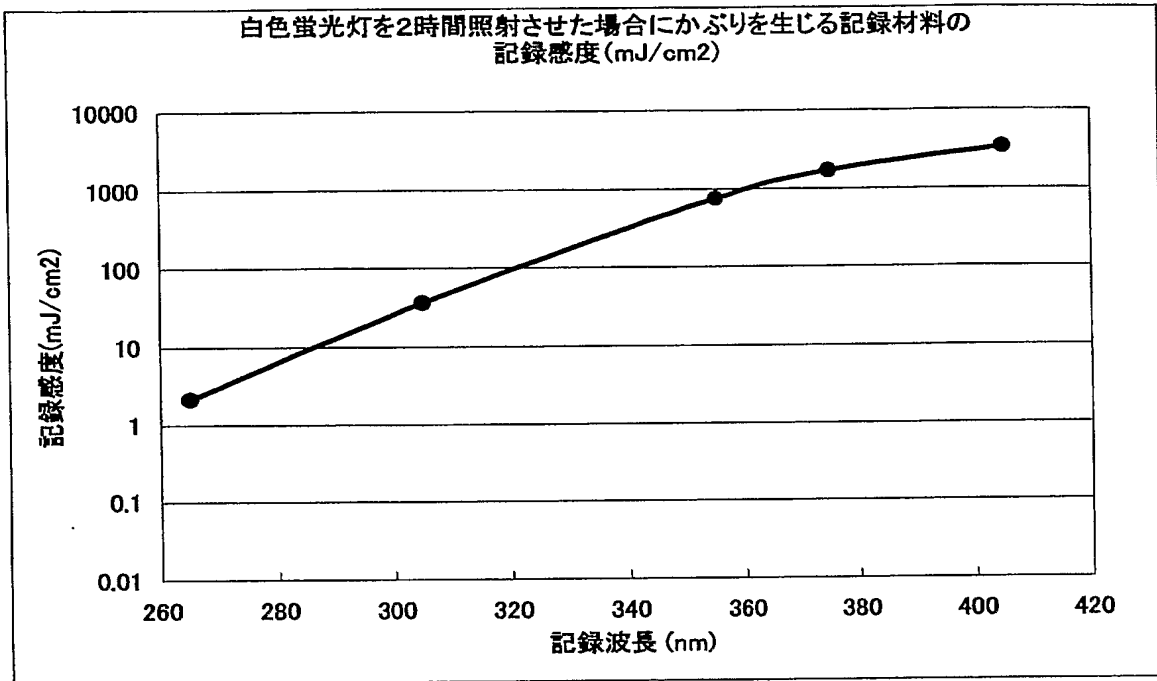
請求項 5～請求項 12 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版を、波長 250 nm～420 nm の範囲の光を放射する光源を用いて、画像様に露光した後、印刷インキと湿し水とを供給して印刷することを特徴とする平版印刷方法。

〔請求項 14〕

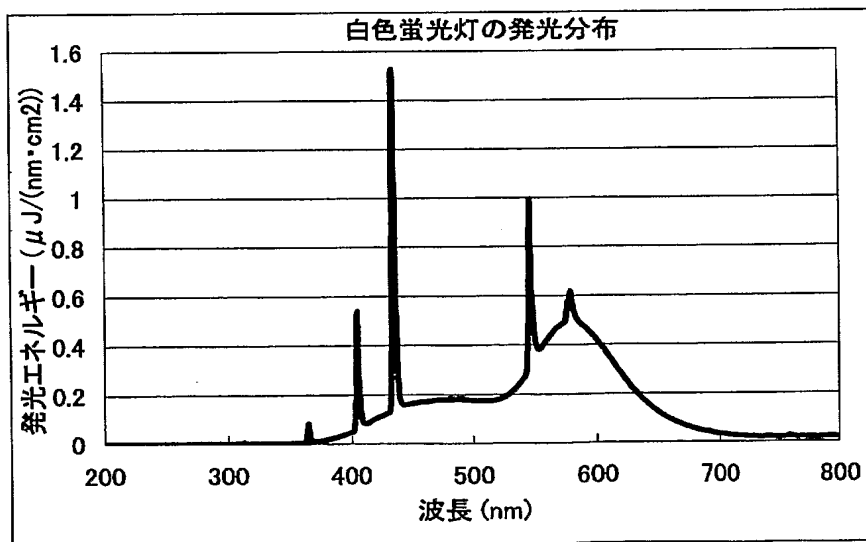
上記光源がレーザーであることを特徴とする請求項 13 に記載の平版印刷方法。

## 図 面

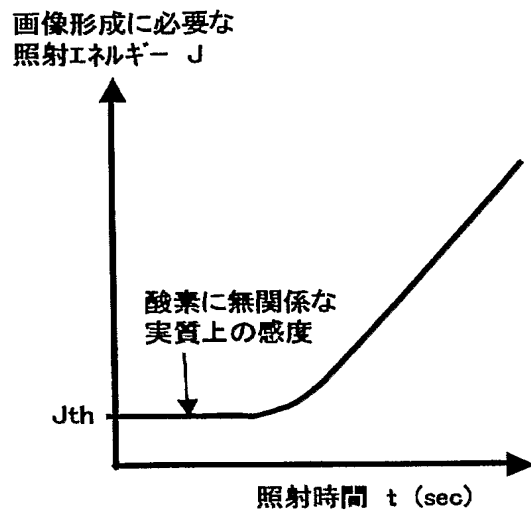
〔図 1〕



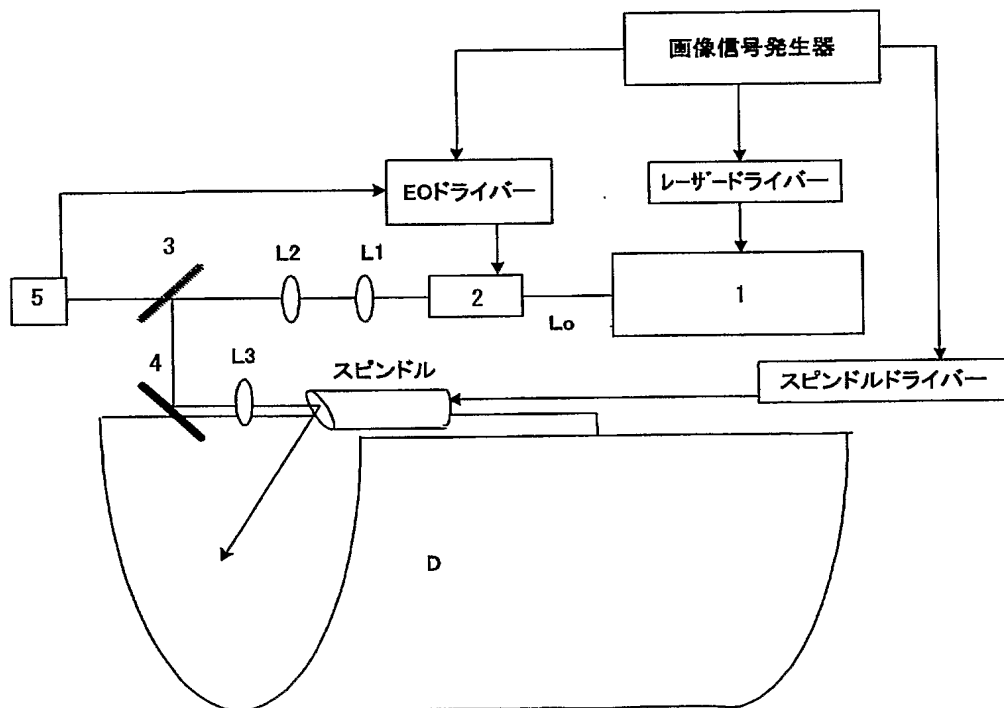
〔図 2〕



[圖 3]

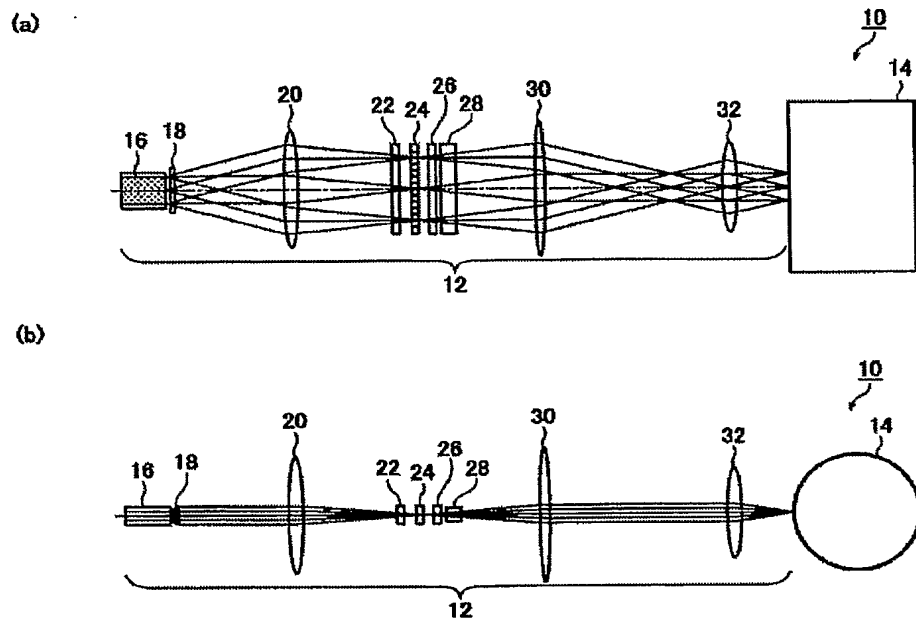


〔図 4〕

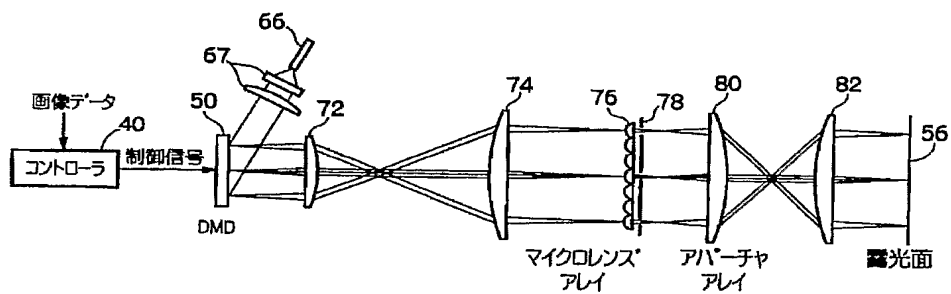




〔図 5〕



〔図 6〕



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006200

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/00, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/20, B41N1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/00, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/20, B41N1/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-35673 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00), Full text (Family: none)	1-4, 12
A	JP 2003-223007 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 August, 2003 (08.08.03), Full text (Family: none)	3
X Y	JP 2000-39711 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 February, 2000 (08.02.00), Full text & US 6258510 B1	5-8, 13, 14 9-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 June, 2005 (20.06.05)

Date of mailing of the international search report

12 July, 2005 (12.07.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/00, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/20, B41N1/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/00, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/20, B41N1/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2000-35673 A (富士写真フイルム株式会社) 2 000.02.02, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 12
A	J P 2003-223007 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.08.08, 全文 (ファミリーなし)	3
X	J P 2000-39711 A (富士写真フイルム株式会社) 2 000.02.08, 全文 & US 6258510 B1	5-8, 13, 14
Y		9-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
20.06.2005

国際調査報告の発送日 12.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

2H

9221

中澤 俊彦

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 9-197668 A (コニカ株式会社) 1997. 07. 31, 【0041】 (ファミリーなし)	9-11
Y	J P 7-159983 A (富士写真フイルム株式会社) 1995. 06. 23, 【0101】 (ファミリーなし)	9-11
A	J P 9-123387 A (アグフアーゲヴェルト・ナームローゼ・フエンノートシャツプ) 1997. 05. 13, 全文 & E P 770494 A2 & US 6030750 A	1-14

したがって、この平版印刷版原版は先行技術の域を出ないから、当該原版が用いられることをもって、PCT規則13.2第2文の意味における「特別な技術的特徴」とすることはできない。

また、重合開始剤および重合性化合物が含有され、波長250～420nmの範囲に感光性がある画像記録層を有した平版印刷版原版を、(I)特定波長の光を放射するレーザー光を用い、特定の1画素描画時間で露光すること、(II)当該平版印刷版原版の画像記録層またはその他の層中に、重合性基と支持体吸着性基とを有する化合物を含有させること、および(III)当該平版印刷版原版の画像記録層中にフィラーを含有させることは同一の事項ではなく、また類似の概念でもないから、請求の範囲1, 5, 9に係る発明の間に、同一または対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係を見いだすことはできない。

よって、請求の範囲1, 5, 9に係る発明は、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明ではなく、それら発明は発明の単一性の要件を満足しない。

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1, 5, 9に係る発明は、(A) 重合開始剤および(B) 重合性化合物が含有され、波長250~420nmの範囲に感光性がある画像記録層を有する平版印刷版原版が用いられている点で共通する。特に、請求の範囲5, 9に係る発明は、(A) 重合開始剤および(B) 重合性化合物が含有されると共に、波長250~420nmの範囲に感光性があり、印刷インキおよび/または湿し水により除去可能な画像記録層を有する平版印刷版原版である点で共通するが、調査の結果このような平版印刷版原版は新規でないことが明らかになった(文献1: JP 2000-35673 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.02.02, 【0072】-【0091】、文献2: JP 2000-39711 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.02.08, 【0053】-【0093】の記載を参照のこと)。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。